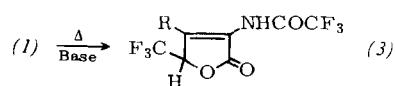


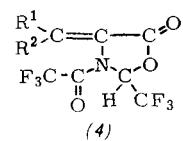
außerdem das doppelt trifluoracetylierte Oxazolidinon (1) mit $R = COCF_3$. Die stereochemische Anordnung an der $C=C$ -Doppelbindung von (2) ist noch unbekannt.

Die 1,3-Oxazolidinone (1) lagern sich beim Erwärmen mit schwachen Basen in 2,5-Dihydrofuran-2-one (3) um. 2,5-Di-



hydrofuran-2-one (3), $R = H$ oder $COCF_3$, können auch direkt aus Alanin und Trifluoressigsäureanhydrid dargestellt werden. Besonders leicht bilden sich die Dihydrofuranone (3) mit $R = COOR'$ aus Asparaginsäure- β -estern^[9]. Aus Norvalin entsteht neben (2), $R = C_2H_5$, in geringer Menge 4-Äthyl-2,5-bis(trifluormethyl)-3-trifluoracetylaminofuran.

Aminosäuren, die in β - oder γ -Stellung verzweigt sind, wie Valin, Isoleucin oder Leucin, reagieren mit überschüssigem Trifluoressigsäureanhydrid zu *N*-trifluoracetylierten 2-Tri fluoromethyl-4-alkylienen-1,3-oxazolidin-5-onen (4).

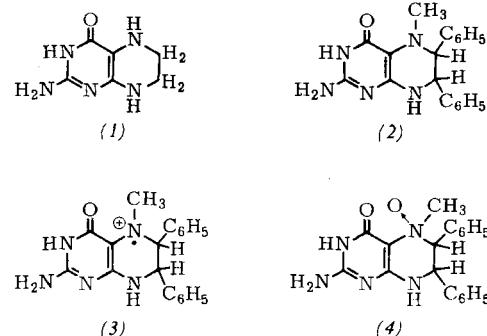


Die Phenyl-Hydroxylierung mit Tetrahydropterin als Aktivator. —

Modell der enzymatischen Tyrosinsynthese

M. Viscontini, Zürich

Eine wäßrige Lösung von Tetrahydropterin (1) ($pH = 6,9$) wird von Luftsauerstoff leicht oxidiert. Wenn man dieser Lösung Äthylendiamin-tetraessigsäure oder Pyrophosphat sowie Fe-Ionen und Phenylalanin zugibt, vollzieht sich die Oxidation derart, daß sich ein Sauerstoffatom am Phenylalanin-Molekül addiert und darauf eine Mischung von *o*-, *m*- und *p*-Tyrosin (2:1:1) gebildet wird.



[9] H. Tanner, Dissertation, Technische Hochschule München, 1963.

RUNDSCHAU

Die Kristallstruktur des Dimethylzinnidfluorids als Beispiel für eine oktaedrische Koordination des Zinns beschreiben E. O. Schlemper und W. C. Hamilton, $(CH_3)_2SnF_2$ bildet tetragonale Kristalle, Raumgruppe I4/mmm, $a = 4,24$, $c = 14,16 \text{ \AA}$ (zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle). Die Struktur besteht aus einem unendlich zweidimensionalen Netz von Zinnatomen und Brücken-Fluoratomen mit den Methylgruppen über und unter der Ebene. Die interatomaren Abstände betragen: $Sn-C(2,08 \pm 0,01 \text{ \AA})$ und $Sn-F(2,12 \pm 0,01 \text{ \AA})$. Die Kristallstruktur ähnelt der des SnF_4 . / Inorg. Chem. 5, 995 (1966) / -Sch. [Rd 602]

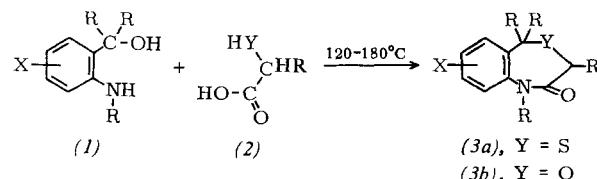
Wenn man in der Lösung anstatt Tetrahydropterin (1) 5-Methyl-6,7-diphenyl-tetrahydropterin (2) mit Fe^{3+} verwendet, beobachtet man zunächst die Bildung eines unbeständigen Komplexes^[*], und nach ca. zwei Std. fällt ein Additionsprodukt aus, für das die Struktur (4) vorgeschlagen wird. Man nimmt an, daß bei der Komplexbildung ein Elektron von (2) auf Fe^{3+} übergeht, ein Radikalkation (3)^[**] entsteht und dieses Radikal ein von komplexiertem Fe^{2+} aktiviertes Sauerstoffatom addiert.

Auf Grund dieser Ergebnisse wird eine neue Theorie der chemischen und enzymatischen Hydroxylierung entwickelt, die auf der Bildung von (1)-Radikalkation, (1)-N-Oxid, die Umlagerung zu (1)-Hydroxylamin und anschließende Bildung von (1)- sowie HO-Radikalen basiert. Diese Theorie sieht von dem sogenannten „gemischten Oxidationsmechanismus“ ab. Die ganze Reaktion vollzieht sich möglicherweise in einem Komplex, bestehend aus EDTA oder Pyrophosphat, Fe^{2+} oder Fe^{3+} , Sauerstoff und Phenylalanin, in welchem Elektronenübertragungen und -verschiebungen eine zentrale Rolle einnehmen. Ersetzt man in diesem Komplex das EDTA oder Pyrophosphat durch ein Apoenzym, so ergibt sich eine enzymatische Reaktion, in der Asymmetrie und Stereochemie einen Einfluß auf den spezifischen Verlauf der Hydroxylierung ausüben können.

Eine einfache 2,3,4,7-Tetrahydro-benzo-1,4-thiazepin-3-on-Synthese

K. H. Weber und K. H. Hauptmann, Ingelheim (Rhein)

Auf der Suche nach psychotrop wirksamen Benzazepinen wurde eine überraschend einfache Einstufensynthese für 2,3,4,7-Tetrahydro-benzo-1,4-thiazepin-3-one (3a) und oxazepin-3-one (3b) gefunden. Die Verbindungen werden durch Verschmelzen von 2-Alkylamino-, 2-Arylamino- und 2-Heteroarylaminophenylcarbinolen (1) mit α -Mercapto- oder α -Hydroxycarbonsäuren (2) in bis zu 98-proz. Ausbeute erhalten.



Da Benzylalkohol und 2-Nitrobenzylalkohol unter obigen Bedingungen nicht mit der SH-Gruppe der α -Mercapto-carbonsäuren reagieren, wird für den Mechanismus eine salzartige Zwischenverbindung diskutiert. Die Ausbeuten sind stark von der Basizität der Aminogruppe und der Austauschbarkeit der Hydroxygruppe der Carbinole abhängig; α -Hydroxycarbonsäuren reagieren erwartungsgemäß schlechter. [VB 32]

[*] Die Existenz dieser Radikalkationen wurde kürzlich von P. Hemmerich, Universität Basel, durch ESR-Messungen an (2) bewiesen.

Eine Spezifitätsänderung des Chymotrypsins erreichten H. Weiner, W. Batt und D. E. Koshland durch chemische Modifikation des Enzyms. Chymotrypsin enthält zwei Methioninreste, der eine drei (Met 3), der andere 15 Aminosäuren vom Serin entfernt (Met 15), das die reaktive Gruppe im aktiven Zentrum ist. Met 3 liegt auf der Oberfläche, Met 15 im Innern des Proteinmoleküls; beide sind nicht essentiell für die enzymatische Aktivität. Met 3 kann mit H_2O_2 bei $pH = 3$ ohne Zusätze, Met 15 nur in Gegenwart von 8 M Harnstoff zum Sulfoxid oxidiert werden. Mono- (M) und Disulfoxidenzym (D) unterscheiden sich u.a. in folgenden Punk-