

aus diesen Messungen Werte ($6,5 \cdot 10^{-5}$ atm $^{-1}$ bzw. $3,0 \cdot 10^{-2}$ Grad $^{-1}$), die größer sind als die für reines NH₃ ($4,0 \cdot 10^{-5}$ atm $^{-1}$ und $1,9 \cdot 10^{-2}$ Grad $^{-1}$). Die solvatisierten Elektronen stehen damit im Gegensatz zu normalen solvatisierten Ionen, deren Kompressibilität und thermische Ausdehnung kleiner sind als die des solvatisierenden Lösungsmittels.

[GDCh-Ortsverband Marburg, am 20. Januar 1967] [VB 65]

Biosynthese aromatischer Systeme

Von G. Billek [*]

Aromatische Naturstoffe entstehen fast ausnahmslos auf folgenden Wegen:

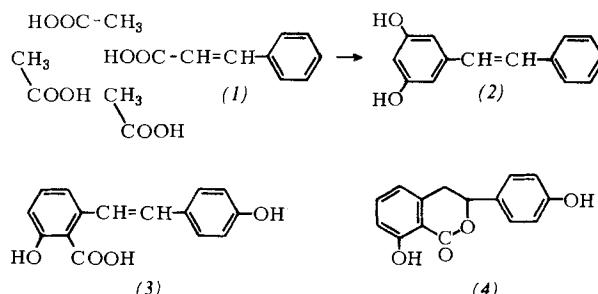
1. Durch Kondensation von Acetat- und Malonateinheiten („Polyacetat-Regel“ [1]).
2. Aus Zwischenstufen des Kohlenhydratstoffwechsels über Shikimi-, Chorismin- und Prephensäure („Shikimisäure-Weg“ [2]). Beispiele sind die aromatischen Aminosäuren Phenylalanin und Tyrosin und deren Desaminierungsprodukte Zimtsäure und *p*-Cumarsäure.

Am Beispiel der pflanzlichen Stilbene wird gezeigt, daß beide Reaktionswege gemeinsam zum Aufbau eines aromatischen Naturstoffs beitragen können.

Mehr als die Hälfte der 14 Stilben-Derivate, die heute als Inhaltsstoffe höherer Pflanzen bekannt sind, wurde auf ihre Biosynthese untersucht [3]. Die Synthese verläuft selbst in sehr verschiedenen Pflanzenarten stets analog, und zwar durch Kondensation einer Zimtsäure (1) mit drei Acetat-Einheiten, wobei nach Abspaltung einer Carboxygruppe das 3,5-Di-

hydroxystilben (2) (Pinosylvin) entsteht. Hydroxylierte Zimtsäuren (*p*-Cumarsäure, 2,4-Dihydroxyzimtsäure, Kaffeesäure und Isoferulasäure) bilden die entsprechend substituierten 3,5-Dihydroxystilbene Resveratrol (3,5,4'-Trihydroxy-), Oxyresveratrol (3,5,2',4'-Tetrahydroxy-), Piceatannol (3,5,3',4'-Tetrahydroxy-) und Rhapontigenin (3,5,3'-Trihydroxy-4'-methoxystilben).

Ohne Abspaltung einer Carboxygruppe, aber mit intermediärer Reduktion, verläuft die Biosynthese der Hydrangeasäure (3) und des Hydrangenols (4).



Die in höheren Pflanzen weit verbreiteten Benzoesäuren entstehen nicht, wie früher angenommen, durch Aromatisierung von Dehydroshikimisäure oder Shikimisäure, sondern durch Abbau von Zimtsäuren [4]. Im Verlauf der Biosynthese hydroxylierter Benzoesäuren kann das Substitutionsmuster bereits auf der Stufe der Zimtsäuren festgelegt werden, denn Übergänge wie *p*-Cumarsäure → 4-Hydroxybenzoesäure oder Ferulasäure → Vanillinsäure sind bekannt. Hingegen wurde für die Biosynthese der Gentisinsäure die Reaktionsfolge Zimtsäure → Benzoesäure → Salicylsäure → Gentisinsäure nachgewiesen, d.h. in einigen Fällen tritt die Hydroxylierung erst auf der Stufe der Benzoesäuren ein [5].

[Vortrag im Chemischen Staatsinstitut Hamburg, am 24. Februar 1967]

[VB 67]

[1] A. J. Birch, Fortschr. Chem. org. Naturst. 14, 186 (1957); F. Lynen u. M. Tada, Angew. Chem. 73, 513 (1961).

[*] Doz. Dr. G. Billek

Unilever-Forschungslaboratorium
2 Hamburg 50, Behringstraße 154

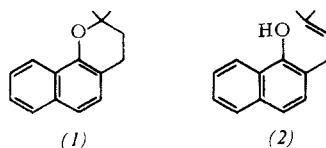
- [2] D. B. Sprinson, Adv. Carbohydrate Chem. 15, 235 (1960).
[3] G. Billek u. H. Kindl, Mh. Chem. 92, 493 (1961); 93, 814 (1962); G. Billek u. W. Ziegler, ibid. 93, 1430 (1962); G. Billek u. A. Schimpl, ibid. 93, 1457 (1962).

[4] H. Kindl u. G. Billek, Österr. Chem.-Ztg. 63, 290 (1962); Mh. Chem. 95, 1044 (1964).

[5] G. Billek u. F. P. Schmook, unveröffentlicht.

RUNDSCHEAUF

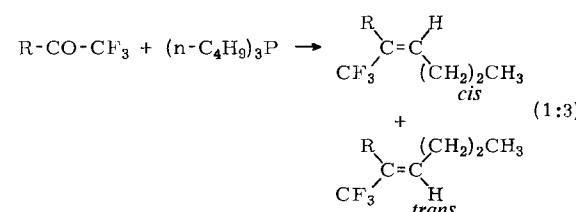
Eine biogenetisch wichtige Komponente des Teakholzes ist 2,2-Dimethylbenzo[h]chroman (1), wie H. W. Sandermann und M. H. Simatupang fanden. Mit der Isolierung von (1) (Fp des Pikrats: 135–137 °C) wird eine frühere Hypothese gestützt, wonach 2-Prenyl-1-naphthol (2) Vorstufe der verschiedenen prenyl-substituierten Naphthochinone, des Tectols, des DehydroTECTols und eventuell auch der 2-Methylanthrachinone ist. Wahrscheinlich wird also der Prenylrest



schon auf einer 2-Naphthol-, nicht aber erst auf einer Naphthochinon-Stufe eingeführt. / Naturwissenschaften 54, 118 (1967) / –Jg. [Rd 689]

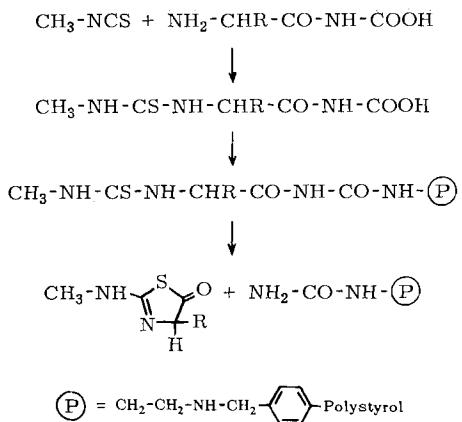
Die Reaktion von Aryl-trifluormethylketonen mit Trialkylphosphinen untersuchten D. J. Burton, F. E. Herkes und K. J. Klabunde. Hierbei werden in siedendem n-Hexan (20 Std.) unter Ersatz des Carbonyl-Sauerstoffs des Ketons durch eine Alkylen-Gruppe Trifluormethyleolefine gebildet. Octa-

nal, Benzaldehyd oder Acetophenon reagieren unter diesen Bedingungen nicht. In den Trifluormethylketonen ist der elektrophile Charakter des Carbonyl-Kohlenstoffs durch die elektronenentziehende Wirkung der CF₃-C-Gruppe erhöht. Triphenylphosphin reagiert nicht.



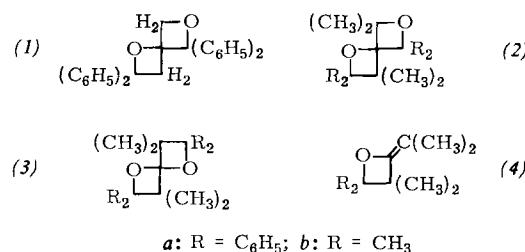
Die Reaktion ist das erste Beispiel einer Olefinierung bei der Umsetzung zwischen einem Keton und einem Trialkylphosphin (Ausbeute mit R = C₆H₅: 43%; R = p-CH₃–C₆H₄: 64%). / J. Amer. chem. Soc. 88, 5042 (1966) / –Ma. [Rd 639]

Über den Edman-Abbau von Peptiden, die an Träger gebunden sind, berichtet R. A. Laursen. Das am N-terminalen Ende mit Methylisothiocyanat geschützte Peptid wird in Dimethylformamid mit *N,N'*-Carbonyldiimidazol aktiviert, mit einem substituierten Polystyrol-Träger gekoppelt und mit Trifluo-



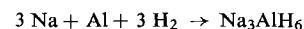
essigsäure zum Thiazolinon cyclisiert. Danach wird die feste Phase abgetrennt und der Abbau wiederholt. Das im Filtrat enthaltene, aus der endständigen Aminosäure gebildete Thiazolinon wird analysiert. Der am Träger verbliebene Peptidrest wird mit HCl zerlegt; die Aminosäuren lassen sich im Hydrolysat bestimmen. / J. Amer. chem. Soc. 88, 5345 (1966) / -Ma. [Rd 645]

Die Photoaddition von Carbonylverbindungen an Allene untersuchten D. R. Arnold und A. H. Glick. Durch Belichtung angeregte CO-Verbindungen addieren sich an Allene unter Bildung der bisher unbekannten 2-Alkylidenoxetane sowie der

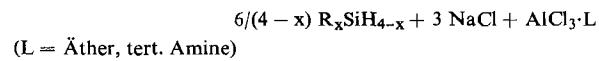
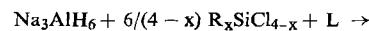
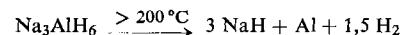
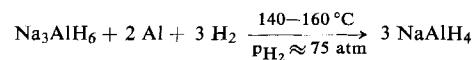


1,5- und 1,6-Dioxa-spiro[3.3]heptan-Ringsysteme. Beim Bestrahlen benzolischer Lösungen von Benzophenon und Allen mit einem Hg-Hochdruckbrenner entsteht (1) (38% Ausbeute); aus Benzophenon und Tetramethylallen bilden sich (2a), (3a) und (4a) in 43, 22 bzw. 12% Ausbeute. Aceton und Tetramethylallen geben (2b), (3b) und (4b) in 8, 51 bzw. 27% Ausbeute. Alle Cycloadditionsprodukte können durch Angriff des Sauerstoffs des Carbonyl-n,π*-Zustands am Zentral-C-Atom der Allenbindung entstehen. / Chem. Commun. 1966, 813 / -Ma. [Rd 640]

Trinatrium-hexahydridoaluminat konnten M. Mamula und T. Hanslik in ziemlich guter Reinheit (ca. 95%) gewinnen, indem sie eine Suspension von Natrium und Aluminium (Atomverh. 3:1) unter Zusatz von wenig Triäthylaluminium bei 140–200 °C in Toluol oder Hexan mit Wasserstoff-Gas (ca. 5 bis 150 atm; Reaktionsgeschw. weitgehend druckunabhängig) reagieren ließen:



Trinatrium-hexahydridoaluminat ist ein an der Luft oder mit H₂O und Alkoholen selbstentzündliches grauweißes Pulver ($d = 1,48$). Die Zersetzungskurve (thermisch) weist auf eine einheitliche Substanz hin. Einige ihrer Reaktionen:



/ Collect. czechoslov. chem. Commun. 32, 884 (1967) / -Jg. [Rd 690]

LITERATUR

Geschichte der Chemie seit dem Wiederaufleben der Wissenschaften bis an das Ende des 18. Jahrhunderts. Von J. F. Gmelin. 3 Bde. mit VIII, 777; 790 sowie II, 1288 Seiten und Register (unpaginiert, 96 Seiten). Reprographischer Nachdruck der Ausgabe Göttingen 1797/1798/1799. Georg Olms Verlagsbuchhandlung, Hildesheim 1965; geb. DM 398.–.

Geschichte der Chemie. Von H. Kopp. 4 Bde. mit XIX, 456; X, 428; XII, 373 und XVI, 446 Seiten. Reprographischer Nachdruck der Ausgabe Braunschweig 1843/1844/1845/1847. Georg Olms Verlagsbuchhandlung, Hildesheim 1966; geb. DM 232.–.

Wenn beide Werke hier im Zusammenhang erwähnt werden, so gibt es über die Thematik hinaus auch eine interessante Beziehung zwischen den Autoren. Johann Friedrich Gmelin (1748–1804), Professor der Medizin und der Philosophie in Göttingen, war der Vater Leopold Gmelins (1788–1853), des Schöpfers des „Handbuchs der theoretischen Chemie“ (1817/1819), das bei seiner 5. Auflage (1852/1853) in „Handbuch der anorganischen Chemie“ umbenannt wurde. Leopold Gmelin aber war, als Professor der Chemie in Heidelberg, der Lehrer des jungen Hermann Kopp (1817–1892), der als 26-Jähriger die Herausgabe seiner berühmten und bis in unsere Zeit hinein als Standardwerk betrachteten Chemiegeschichte begann.

Das Werk J. F. Gmelins bildet die 8. Abteilung einer „Geschichte der Künste und Wissenschaften, von einer Gesellschaft gelehrter Männer ausgearbeitet“, mit der in enzyklopä-

discher Form die Entwicklung der Naturwissenschaften bis zum Ausgang des 18. Jahrhunderts dargestellt werden sollte. Wenige Jahre vorher war die dreibändige „Geschichte des Wachsthums und der Erfindungen in der Chemie in der neuren Zeit“ (Berlin-Stettin 1790/1791) sowie „... in der ältesten und mittlern Zeit“ (1792) von Johann Christian Wiegbleb erschienen, die eine Fülle von Einzeltatsachen enthielt. Auch Gmelin war sich des vielfältigen und nicht selten widersprüchlichen Materials, das zu einer Geschichte zu verarbeiten war, bewußt. „Unter denen Wissenschaften und Künsten, mit welchen sich der menschliche Geist beschäftigt“, schrieb er in der „Einleitung“ zum ersten Band, „haben wohl wenige im Laufe der Zeiten so häufige und schnelle Wechsel erfahren, von ihrer ersten Kindheit an bis auf unser Zeitalter herab so viele Schwierigkeiten ihrer Bildung, Aufklärung, Vervollkommenung zu bekämpfen gehabt, als die Chemie“. Der Geschichtsschreiber, meint daher der Autor in der „Vorrede“, könne kein einigermaßen brauchbares Resultat erzielen, wenn er sich nicht des „Werthes“, also der Bedeutung der von ihm behandelten Wissenschaft, bewußt ist. Er darf sich aber gleichermaßen nicht durch „leidenschaftliche Liebe zu ihr zu Schritten und Äußerungen hinreißen lassen, welche ihr unbegründete ausschließliche Vorrechte auf die Bildung des Menschengeschlechts überhaupt und auf die Vervollkommenung anderer Wissenschaften und Künste beimesse“.

Gmelin hat entsprechend seinem Vorsatz, „in dieser Schildderung der Schicksale der Chemie... der Wahrheit treu zu