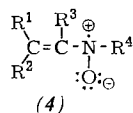
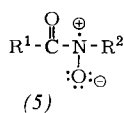


ungepaarten Elektrons zur Azomethingruppe also behindert ist. Für die Reste  $R^1$  und  $R^3$  sollte man dann aus sterischen Gründen eine Anordnung in anti-Stellung annehmen. Mit  $R^3 = H$  wird eine syn-Anordnung von  $R^1$  und  $R^3$  an der Azomethingruppe möglich, und die Nitroxidgruppe mit dem Rest  $R^2$  kann sich nahezu planar zur Azomethingruppe einstellen; das hat ein Anwachsen der Spindichte in der Azomethingruppe und eine Abnahme in der Nitroxidgruppe zur Folge.

In Nitroxid-Radikalen mit mesomeriefähigen Vinyl- oder Acylgruppen stehen nur die Kopplungskonstanten des Nitroxid-Stickstoffs (und der Phenylprotonen des benachbarten Phenylkerns) zu Vergleichen zur Verfügung. Wie man



$R^1$  bis  $R^4$  = Aryl oder  
 $R^1=R^3=R^4$  = Aryl,  $R^2=CN$



$R^1$  = Aryl oder Methyl  
 $R^2$  = Aryl

auf Grund der sterischen Verhältnisse erwarten kann, sind die Kopplungskonstanten der untersuchten Vinyl-nitroxid-Radikale (4) mit denen der Azomethin-nitroxid-Radikale (3a) und (3b), die der Acyl-nitroxid-Radikale (5) mit denen der Azomethin-nitroxid-Radikale (3c) vergleichbar.

[GDCh-Ortsverband Marburg, am 28. April 1967]

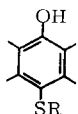
[VB 79]

[\*] Doz. Dr. H.G. Aurich  
Institut für Organische Chemie der Universität  
355 Marburg/Lahn, Bahnhofstraße 7

## Modellversuche zur oxidativen Phosphorylierung

Von Th. Wieland[\*]

Die Umwandlung der freien Energie chemischer Reaktionen, hier der Oxidation gebundenen Wasserstoffs, in die „energiereiche“ Pyrophosphatbindung des Adenosintriphosphats (ATP) durch Synthese aus Adenosindiphosphat (ADP) und Orthophosphat (P) bildet den fundamentalen Vorgang des Lebens der Aerobier. Diese Umwandlung vollzieht sich auf noch unbekanntem Weg im engen Kontakt mit der „Atmungskette“, dem organisierten Enzymsystem der Mitochondrien, in dem das Pyridinium-nucleotid (NAD), Flavin-adenin-dinucleotid (FAD), (vermutlich) Ubichinone und Cytochrome Elektronen des Brennstoffs zum Sauerstoff leiten. Da man die oxidative Phosphorylierung durch SH-Blocker hemmen kann, muß das strukturierte System auch essentielle Thiolgruppen enthalten. Es wurden in mehreren Laboratorien Modellversuche zur oxidativen Umwandlung einer energiearmen Phosphorsäureesterbindung in eine energiereiche Phosphatbindung angestellt. So konnte man Hydrochinon-monophosphate oder S-Alkylthiophosphate durch Oxidation zu Phosphorylierungsmitteln machen. Eine oxidative Aktivierung des anorganischen Phosphats war dagegen im



Modellsystem bisher nicht gelungen. Mit E. Bäuerlein wurden zwei Verbindungsklassen gefunden, die eine oxidative Bindung und Aktivierung von Phosphat vermitteln: Monothiohydrochinon-S-alkyläther (1) oder Thiolactone (2) lassen bei der Oxidation mit Brom im wasserfreien Medium (z.B. in Pyridin) aus gleichzeitig anwesendem ADP und P mit 20 bis 30 % Ausbeute ATP entstehen.

Der Vorgang läßt sich, speziell mit der Verbindung (2), durch 2,4-Dinitrophenol hemmen. Anstelle des Thiolactons (2) können auch Thiazolidinone (3) eine oxidative Phosphorylierung vermitteln (*H. Aquila*).

Strukturen wie (2) und (3) kann man sich (mit größerem Ring) auch durch die Tertiärstruktur von Proteinen gebildet denken. Die Reaktion mit Thiolacton, für die ein plausibler Mechanismus formuliert werden kann, wäre an verschiedenen Stellen der Atmungskette denkbar, da das Thiolacton von allen oxidierenden Gliedern der Atmungskette (DPN, FAD, Chinone, oxidierte Cytochrome) unter gleichzeitiger Aktivierung von Phosphat oxidiert werden könnte.

[GDCh-Ortsverband Bonn, am 23. Mai 1967]

[VB 83]

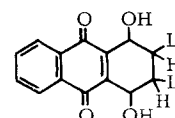
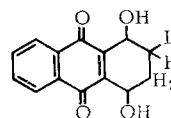
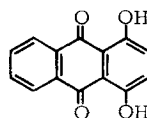
[\*] Prof. Dr. Th. Wieland

Institut für Organische Chemie der Universität  
6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 7-9

## Photochemische Untersuchungen an Chinizarin

Von H. Labhart[\*]

Die photochemische Umsetzung von Chinizarin (1) ( $2 \times 10^{-5}$  molar in entgastem Hexan) wird durch die Gegenwart von Begleitsubstanzen ( $10^{-5}$  molar) oft stark beschleunigt. Besonders wirksam sind Benzophenon und einige Chinone.



Messungen der Quantenausbeute als Funktion der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes zeigten, daß der Primärschritt mit Benzophenon als Begleitsubstanz in der Anregung dieser Molekel besteht. Bekanntlich wird Benzophenon hauptsächlich über den Triplettzustand desaktiviert. Der weitere Verlauf der Reaktion geht aber nicht über eine Sensibilisierung des Triplettzustandes des Chinizarins, sondern es entstehen zunächst durch H-Abstraktion Lösungsmittel-Radikale  $L^\bullet$ , die ihrerseits mit Chinizarin zu den massenspektrometrisch identifizierten Photoprodukten reagieren. Das UV-Spektrum dieser Produkte ist außerordentlich ähnlich wie dasjenige von 2,3-Dihydrochinizarin. Mit großer Sicherheit entstehen die Verbindungen (2) und (3).

[GDCh-Ortsverband Berlin, am 8. Mai 1967]

[VB 86]

[\*] Prof. Dr. H. Labhart

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität  
CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

## Zur Theorie der Ringöffnungsreaktionen

Von W. Kutzelnigg[\*]

Aussagen über den Verlauf electrocyclischer Ringschluß- und Ringöffnungsreaktionen sind in vielen Fällen allein aufgrund von Symmetriebetrachtungen möglich. In Bezug auf die Ringöffnung des Cyclopropylkations, wie es nach nucleofuger Abtrennung eines Tosylatrestes aus einem Tosylcyclopropan entsteht, kann man aufgrund von Symmetrieüberlegungen nur schließen, daß sie disrotatorisch vor sich geht. Eine halbquantitative Diskussion (mit der von Hoffmann erweiterten Hückel-Methode) des Reaktionsweges, ausgehend vom Cyclopropylkation „in statu nascendi“, macht aber, im Einklang mit der Erfahrung, verständlich, daß von den zwei möglichen disrotatorischen Öffnungen eine bevorzugt sein muß, nämlich diejenige, bei der sich die ursprünglich zur Tosylatgruppe trans-ständigen Gruppen nach außen drehen.

Es ergibt sich, was noch durch (jetzt in Angriff genommene) ab-initio-Rechnungen untermauert werden soll, daß das Cyclopropylkation — auch kurzlebig — nicht stabil sein, sondern sich ohne Aktivierungsenergie in das Allylkation umlagern sollte. Damit hängt zusammen, daß die Abtrennung des Tosylatrestes wesentlich leichter stattfindet, wenn die Ringöffnung gleichzeitig einsetzt. Bereits etwa auf halbem Wege der Reaktion besitzt das Kation fast die gesamte  $\pi$ -Elektronenenergie des Allylkations. In bicyclischen Systemen, wie sie neuerdings von U. Schöllkopf, P. v. R. Schleyer et al.<sup>[1]</sup> untersucht wurden, kann aus sterischen Gründen eine vollständige Ringöffnung auf dem günstigsten Reaktionsweg behindert sein. Ein System, das etwa einen Zwischenzustand zwischen dem Cyclopropyl- und dem Allylkation darstellt, sollte dann als genügend langlebiges Intermediärprodukt auftreten und Reaktionen zeigen, die mit der etwa gleichmäßigen Verteilung der positiven Ladung auf die drei C-Atome und mit der nicht-ebenen Anordnung der Substituenten am mittleren C-Atom zusammenhängen.

[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 23. Juni in Tübingen] [VB 91]

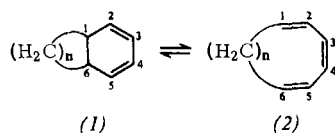
[\*] Dr. W. Kutzelnigg  
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität  
34 Göttingen, Bürgerstraße 50a

[1] U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P. v. R. Schleyer, H. W. van Dine u. T. Su, Tetrahedron Letters 1967, im Druck.

## Zur Valenztautomerie bei Heterocyclen

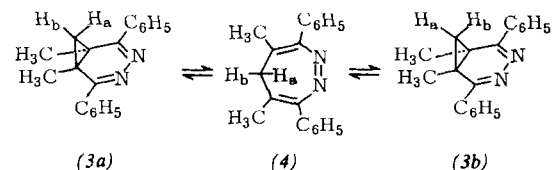
Von G. Maier[\*]

Valenztautomerisierungen des Typs  $(1) \rightleftharpoons (2)$ ,  $n = 1$  oder 2, sind bei carbocyclischen Verbindungen bekannt. Unser Interesse gilt der Frage, ob sich analoge Umlagerungen verwirklichen lassen, wenn die C-Atome 3 und 4 durch Heteroatome ersetzt sind.



Es wurden verschiedene *cis*-1,2-Diacylcyclopropane und *cis*-3,4-Diacylcyclobutene (Oxidation von Hexamethyl-Dewar-Benzol mit  $\text{KMnO}_4$  gibt 1,2,3,4-Tetramethyl-3,4-diacetylcyclobuten) dargestellt und mit Hydrazin zu cyclischen Azinen umgesetzt. Das thermische Verhalten dieser Verbindungen wurde untersucht.

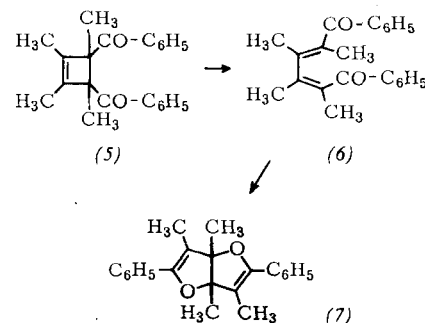
Es zeigte sich, daß valenztautomere Beziehungen auch nach dem Einbau von Stickstoffatomen bestehen bleiben. Das folgt z.B. aus der Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums von 1,6-Dimethyl-2,5-diphenyl-3,4-diazanorcaradien (3).



Die beiden geminalen Cyclopropan-Protonen  $H_a$  und  $H_b$  geben bei Raumtemperatur zwei Dubletts. Die Aufspaltung geht beim Erwärmen auf 70 °C verloren, bei 130 °C erscheint

ein zwei Protonen zukommendes Singulett in der Mitte zwischen den ursprünglich vorhandenen Signalen. Diese Veränderungen sind reversibel und sprechen für ein valenztautomeres Gleichgewicht  $(3a) \rightleftharpoons (4) \rightleftharpoons (3b)$ , das ganz auf der bicyclischen Seite liegt.

Erhitzen der Diacylcyclobutene liefert ebenfalls definierte Produkte. Verläufe die Reaktion nach Art einer Cope-Umlagerung unter Beteiligung von zwei Carbonylgruppen, so müßten cyclische Peroxide entstehen. Das ist aber nicht der Fall.



Im Primärschritt erfolgt eine stereospezifische, den Woodward-Hoffmann-Regeln gehorchende Ringöffnung zu *cis*, *trans*-Diacylbutadienen. So geht die Dibenzoyl-Verbindung (5) bei 70 °C in das Butadien-Derivat (6) und dieses in einer Folgereaktion in den Bicyclus (7) über.

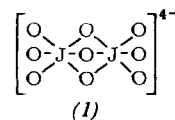
[GDCh-Ortsverband Marburg, am 5. Mai 1967] [VB 84]

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Maier  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

## Aus der Chemie der Perjodate

Von H. Siebert[\*]

Aus dem Reaktionsverhalten alkalischer Perjodatlösungen kann geschlossen werden, daß hier zweikernige Anionen  $[\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}]^{4-}$  vorliegen. Die Kristallstrukturanalyse des  $\text{K}_4\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  zeigte, daß das Anion aus zwei  $\text{JO}_6$ -Oktaedern mit einer gemeinsamen Kante besteht. Viele andere aus wäßriger Lösung isolierte Perjodate müssen zufolge ihrer IR-Spektren das gleiche Ion enthalten. Auch Salze mit den Ionen  $[\text{H}_3\text{J}_2\text{O}_{10}]^{3-}$  und  $[\text{HJ}_2\text{O}_{10}]^{5-}$  konnten isoliert werden. Die Kristallstrukturanalyse des  $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$  ergab für das Anion eine Struktur (1) mit drei Sauerstoffbrücken.



In den bisher bekannten Perjodatokomplexen der Übergangsmetalle fungiert der  $\text{JO}_6$ -Rest als zweizähliger Ligand. Dagegen ist er in den neu dargestellten Komplexen mit den Anionen  $[\text{Pt}(\text{JO}_6)_2]^{6-}$  und  $[\text{Pd}(\text{JO}_6)_2]^{6-}$  wahrscheinlich dreizählig.

[Heidelberger Chemische Gesellschaft, am 13. Juni 1967]

[VB 89]

[\*] Prof. Dr. H. Siebert  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg, Tiergartenstraße