

Filtrat zur Trockne eingedampft, der Rückstand in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde im Kugelrohr destilliert. Man erhielt 2,1 g (90 %) (2). Das IR-Spektrum stimmte mit dem Sadtler-Spektrum Nr. 22446 überein.

Octahydroindol (3): 2,1 g der Verbindung (2) wurden in 40 ml Eisessig mit 2 g $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{BaSO}_4$ 14 Std. bei 60 °C hydriert. Nach Aufarbeitung wie oben erhielt man 1,7 g (80 %) (3). Pikrat: Fp = 135–137 °C (lit.: 137–139 °C).

3,3a,4,5,6,7-Hexahydro-2H-indol (4): 4 g $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{BaSO}_4$ wurden in 50 ml destilliertem Wasser vorhydriert, 3,6 g (2) in 100 ml 1 N HCl zugegeben und bei 60 °C und Normaldruck 20 Std. hydriert (H_2 -Aufnahme: 2,4 Moläquivalente). Das Rohprodukt (im IR-Spektrum starke $\text{HN}=\text{C}^+$ -Absorption bei 1684 cm^{-1}) wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, mit CHCl_3 extrahiert und im Kugelrohr destilliert. Man erhielt neben wenig (3) 2,3 g (64 %) der Verbindung (4). Pikrat: Fp = 132–133 °C (lit.: 132–133 °C).

Eingegangen am 25. Oktober 1967 [Z 650]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht.

[*] Dr. I. Butula
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung.
Abt. für Chemie
69 Heidelberg
Neue Anschrift:
Rhein-Chemie GmbH.
68 Mannheim-Rheinau

[1] R. Willstätter u. D. Jaquet, Ber. dtsch. chem. Ges. 51, 777 (1918).

[2] H. Adkins u. H. L. Leonradt, J. Amer. chem. Soc. 63, 1563 (1941); vgl. auch: F. Zymalkowski: Katalytische Hydrierung. Enke, Stuttgart 1965, S. 211.

[3] R. Kuhn u. H. J. Haas, Liebigs Ann. Chem. 611, 57 (1958).

[4] B. Belleau, J. Amer. chem. Soc. 75, 5765 (1953).

[5] B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. 78, 2873 (1956).

[6] R. Kuhn u. I. Butula, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Bildung von Poly(methyl-methylen-aluminium)

Von H. Sinn^[*], H. Hinck^[*], F. Bandermann^[*] und
H. F. Grützmacher^[**]

Die Komplexbildung zwischen Biscyclopentadienyl-Ti(IV)-Verbindungen (Cp_2TiCl_2 und $\text{Cp}_2\text{TiClCH}_3$) und Trimethylaluminium hat selbst bei –45 °C Halbwertszeiten $< 10^{-2}$ Sekunden. In beiden Fällen schließt sich an die Komplexbildung eine sehr langsame Reaktion an. Sie wird durch die Entwicklung einer Absorptionsbande bei 460 nm angezeigt, die anfänglich mit einer Methanabspaltung synchron geht. Daher liegt es nahe, die Reaktion als Bildung der von C. Feay^[1] isolierten Verbindungen mit CH_2 -Brücken zwischen Ti und Al aufzufassen.

Wir beobachteten jedoch auch, nachdem die Bande bei 460 nm ausgebildet war, weitere Methanentwicklung. Daher wurde die Reaktion ohne Lösungsmittel und mit großem Überschuß an $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ untersucht. Für die Anfangsgeschwindigkeit der Methanentwicklung gilt:

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k [\text{Ti}] [\text{Al}(\text{CH}_3)_3]^{0.5}$$

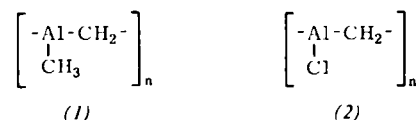
Bei einem molaren Anfangsverhältnis $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Al}(\text{CH}_3)_3 = 1:100$ verstärkt sich die Methanentwicklung bei Raumtemperatur nach ca. 100 Stunden. Die Viskosität des Ansatzes steigt von 0,9 cp auf > 100 cp; nach 350 Stunden verfestigt sich die Reaktionsmasse, gibt jedoch weiter langsam Methan ab. Insgesamt wird nahezu 1 mol Methan pro mol $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ entbunden.

Die verfestigte Reaktionsmasse löst sich nicht in Petroläther, quillt dagegen in Benzol; niedermolekulare Anteile sowie aus der Titan-Verbindung entstandene Produkte lassen sich im

Soxhlet-Apparat mit Benzol aus Glashülen extrahieren. Der Rückstand ist ein weißgraues Pulver der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_5\text{Al}$. Es reagiert mit Deuteriumchlorid quantitativ nach



Wir schlagen daher die Formel (1)



vor, wobei n etwa 100 sein dürfte. (Anderenfalls hätte sich durch Reaktion mit den Endgruppen mehr DCH_3 bilden müssen.)

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß H. Lehmkuhl und R. Schaefer^[2] auf ganz anderem Wege die Verbindung (2) erhielten.

Vor der Extraktion gibt die Reaktionsmasse im Hochvakuum nur Spuren von $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ab. Sie löst sich in Tetrahydrofuran. Viskositätsbestimmungen (unter Zugrundelegung der für Polystyrol gültigen Staudinger-Beziehung) ergaben einen mittleren Polymerisationsgrad von $P_n = 1/(1-p) \Rightarrow 20$ entsprechend einem Umsatzgrad von $p = 0,95$, während wir aufgrund der Methanentwicklung $p = 0,85-0,90$ erwarteten.

Der Extraktionsrückstand, in Benzol angequollen und suspendiert, reagiert mit Titantrichlorid unter Bildung einer voluminösen, dunklen, fast schwarzen Masse. Die Suspension dieser Verbindung in Kohlenwasserstoffen ist ein wirksamer Katalysator für die Polyreaktion von Äthylen und α -Olefinen.

Eingegangen am 13. Dezember 1967 [Z 689]

[*] Prof. Dr. H. Sinn, Dipl.-Chem. H. Hinck und
Dr. F. Bandermann
Lehrstuhl für Angewandte Chemie,
Institut für Anorganische Chemie,
Chemisches Staatsinstitut
2 Hamburg, Papendamm 6

[**] Doz. Dr. H. F. Grützmacher
Institut für Organische Chemie,
Chemisches Staatsinstitut
2 Hamburg, Papendamm 6

[1] D. C. Feay, Belg. Pat. 635987 (10. Febr. 1964); Belg. Pat. 635988 (10. Febr. 1964); D. C. Feay u. G. S. Fujioka, Vortrag, 10th International Conference on Coordination Chemistry, Sept. 1967.

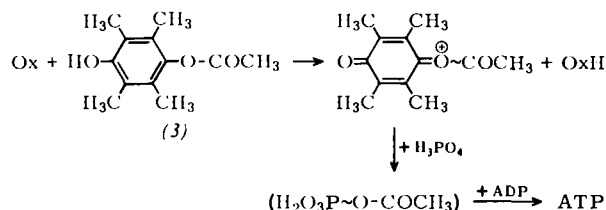
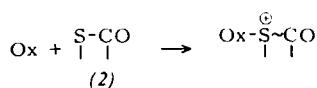
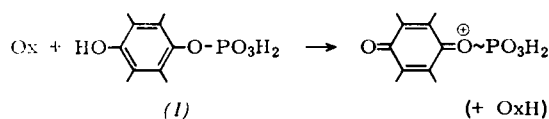
[2] H. Lehmkuhl u. R. Schaefer, Tetrahedron Letters 1966, 2315.

Bildung von Adenosintriphosphat (ATP) aus Adenosindiphosphat (ADP) und Phosphat während der Oxidation von Monoacetyl-durohydrochinon^[1]

Von Th. Wieland und H. Aquila^[*]

Die Umwandlung von Oxidationsenergie in ein hohes Gruppenübertragungspotential^[2] haben wir am Beispiel der Bildung einer energiereichen Phosphorylbindung, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{X}$, bei der Oxidation von S-Phosphorylmercaptanen^[3] oder Hydrochinonmonophosphorsäureestern (1)^[4] nachgewiesen. Energereiche Acylreste (die ihren Acylrest auf Phosphorsäure übertragen können) entstanden in ähnlicher Weise bei der Einwirkung von Oxidationsmitteln auf S-Acylverbindungen wie Thiolactone (2)^[2, 5].

Die Anwendung von Hydrochinon zur oxidativen Erzeugung aktivierter Acylreste ermöglicht auch die Bildung von ATP aus ADP und Phosphat. Der durch Oxidation von Monoacetyl-durohydrochinon (3) mit Brom oder Tetrabromorthoquinon erzeugte energiereiche Acetylrest verband sich in



unserem Reaktionssystem mit Phosphat (oder ADP) zum Acetylphosphat (oder Acetyl-ADP), das mit ADP (bzw. Phosphat) zu ATP reagierte.

Die Bildung von Acetanhydrid bei der Oxidation von 2-Methyl-1,4-naphthochinon-1-acetat mit *N*-Bromsuccinimid in Eisessig haben soeben *Thanassi* und *Cohen*^[6] beschrieben.

Wir erhielten Durohydrochinonmonoacetat (3) mit ca. 35 % Ausbeute durch Acetylieren von Durohydrochinon bei 0 °C mit Acetylchlorid in Pyridin neben dem Diacetat, von dem es durch seine kleinere Wanderungsgeschwindigkeit beim Chromatographieren an Kieselgel in Chloroform abgetrennt wurde. Der Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser und anschließend aus Benzol liegt bei 146,5–147,5 °C.

Zur oxidativen Phosphorylierung wurden in einem 50-ml-Schliffkolben 48 mg (0,1 mmol) ADP·3H₂O (C.F.Boehringer und Söhne, Mannheim-Waldhof), 0,87 ml einer 0,115 M Lösung von 85-proz. Phosphorsäure in Dioxan und 5 ml 0,1 M Tetrabutylammoniumhydroxid - Lösung in Isopropanol (Merck, Darmstadt) zusammen am Rotationsapparat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde nach mehrmaligem Abdampfen mit Äthanol 5 Std. über P₂O₅ und festem KOH bei Ölpumpenvakuum im Exsikkator getrocknet, dann in 5 ml über CaH₂ getrocknetem Pyridin mit 20,8 mg Durohydrochinonmonoacetat (3) und dann unter Eiskühlung und Magnetrühren mit 0,014 ml (0,25 mmol) Brom oder 47 mg (0,11 mmol) Tetrabromorthochinon versetzt. Nach halbstündigem Rühren im Eisbad und anderthalbstündigem Rühren bei 20 °C wurde im Vakuum eingetrocknet und der Rückstand quantitativ in 2,0 ml Methanol gelöst. Von dieser Lösung wurden 0,5 ml auf eine 20×20 cm² Dünnschichtplatte (0,5 mm Kieselgel HF₂₅₄, Merck) aufgetragen, zuerst mit Chloroform/Methanol (10:3) und anschließend nach dem Trocknen mit einem Fön, mit *n*-Propanol/konz. Ammoniak/Wasser (6:3:1) entwickelt. Nach dem Trocknen wurde die untere fluoreszenzlöschende ATP-Zone ausgeschabt und das Kieselgel mit 0,05 M Tris-Puffer (pH = 7,55) auf 25 ml eluiert. Die enzymatisch ermittelten^[7], auf eingesetztes ADP bezogenen Ausbeuten an ATP waren: bei Oxidation mit Brom 6,0 und 6,6 %, bei Oxidation mit Tetrabromorthochinon 9,5 %, ohne Oxidationsmittel 0,0 % und ohne Monoacetyldurohydrochinon 0,08 %.

Eingegangen am 18. Dezember 1967 [Z 686]

[*] Prof. Dr. Th. Wieland und Dipl.-Chem. H. Aquila
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt/M., Robert-Mayer-Straße 7–9

[1] Modellversuche zur oxidativen Phosphorylierung, 8. Mitteilung. – 7. Mitteilung: [5].

[2] Th. Wieland u. E. Bäuerlein, *Naturwissenschaften* 54,80 (1967).

[3] Th. Wieland u. R. Lambert, *Chem. Ber.* 89, 2476 (1956).

[4] Th. Wieland u. F. Pattermann, *Angew. Chem.* 70, 313 (1958); *Chem. Ber.* 92, 2917 (1959).

[5] Th. Wieland u. E. Bäuerlein, *Chem. Ber.* 100, 3869 (1967).

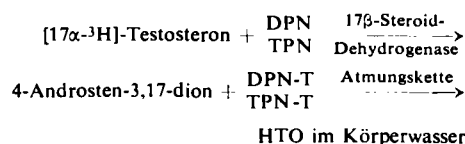
[6] J. W. Thanassi u. L. A. Cohen, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 5733 (1967).

[7] H. U. Bergmeyer: *Methoden der enzymatischen Analyse*. Verlag Chemie, Weinheim 1962.

Radiospirometrische Bestimmung der in-vivo-Oxidation von [17α-³H]-Testosteron und seinen Estern an C-17

Von M. Wenzel, L. Pitzel und P.-E. Schulze^[*]

Durch „stoffwechsel-labile“ Markierung mit Deuterium oder Tritium gelingt es, die Oxidation in spezifischer Position von organischen Verbindungen in einem Organismus durch Aktivitätsmessung des Wassers der ausgeatmeten Luft zu ermitteln^[1,2]. Wir verwendeten diese Methode zur Bestimmung der Mindest-Oxidation von [17α-³H]-Testosteron und der Mindest-Oxidation und Verseifungsgeschwindigkeit seiner 17β-Ester, Testosteron-acetat und -önanthat, bei Ratten. Der Bestimmung liegt folgende Reaktionsgleichung zugrunde:



Die [17α-³H]-Testosteronester müssen im Organismus verseift werden, bevor das Testosteron oxidiert werden kann. Kennt man die injizierte Radioaktivität, das Gewicht des Versuchstieres (und damit das Gesamtkörperwasser^[2a]), so läßt sich durch Messung der spezifischen Tritium-Aktivität in einer destillierten Körperwasserprobe die oxidierte Steroid-Menge nach folgender Gleichung bestimmen:

$$\frac{\mu\text{Ci pro ml Körperwasserdestillat}}{\mu\text{Ci inj. Steroid pro ml Körperwasser}} \cdot 100 = \text{Mindest-Oxidation in \%}$$

Die so ermittelte Zeitabhängigkeit der Oxidation von [17α-³H]-Testosteron^[3], [17α-³H]-Testosteron-17β-acetat und [17α-³H]-Testosteron-17β-önanthat, die in einer früher beschriebenen Apparatur^[1] ausgeführt wurde, zeigt Abb. 1.

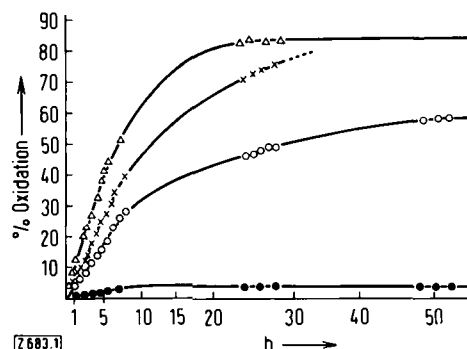


Abb. 1. In-vivo-Oxidation von [7-³H]-Testosteron (—●—●—), [17α-³H]-Testosteron (—Δ—Δ—) sowie des Acetates (—×—×—) und Önanthates (—○—○—) in männlichen Ratten.

Injektion der in Propylenglykol und physiologischer Kochsalzlösung (1:1) gelösten Steroide: 0,5 ml intramuskulär.

Ordinate: % Oxidation an C-7 bzw. C-17.

Danach wird Testosteron — nach einer Gabe von 0,4 μmol/kg Ratte — innerhalb von 24 Stunden mindestens zu 85 % zum 17-Keton oxidiert, während Testosteron-acetat (0,35 μmol/kg) und -önanthat (0,6 μmol/kg) nach dieser Zeit erst zu 70 bzw. 40 % verseift und zum 17-Keton oxidiert worden sind.