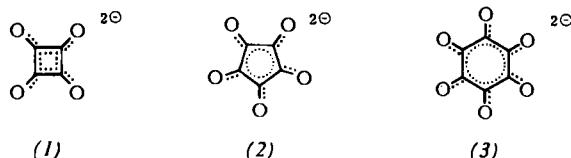


## Neue aromatische Systeme

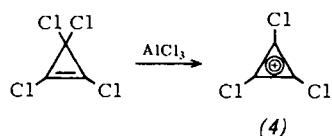
Von R. West [\*]

Vor kurzem wurde erkannt, daß die cyclischen Anionen  $C_nO_n^{2-}$  der Qudratsäure (1), der Krokonsäure (2) und der Rhodizonsäure (3) eine homologe Reihe aromatischer Verbindungen bilden.

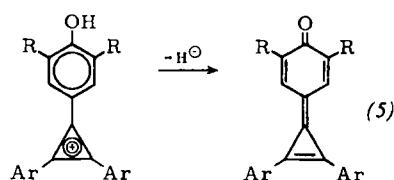


Strukturuntersuchungen zeigen, daß diese Anionen symmetrische, planare Strukturen mit beträchtlichen  $\pi$ -Bindungsanteilen der CC-Bindungen haben. Die Eigenschaften dieser Substanzen sind mit den Vorhersagen der Hückel-LCAO-MO-Theorie im allgemeinen gut vereinbar.

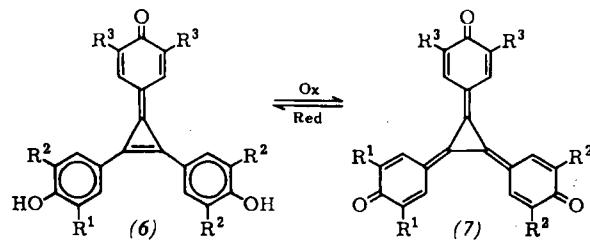
Die Reaktion von Tetrachlorcyclopropen mit  $\text{AlCl}_3$  führt zum Trichlorcyclopropenylumion (4), einem aromatischen System, in dem die CC-Bindungen noch fester als selbst im Benzol sind! Bei der Umsetzung von  $\text{C}_3\text{Cl}_3^+$  mit aromatischen Kohlenwasserstoffen werden ein, zwei oder drei Chloratome durch aromatische Reste ersetzt.



Trägt einer der aromatischen Ringe eine *p*-Hydroxygruppe, so wird das Triarylcyclopropeniumion leicht zu einem chinoiden System (5) deprotoniert.



Tragen hingegen alle drei aromatischen Ringe Hydroxylgruppen, dann erhält man die Verbindungen (6), die sich zu Trichinoncyclopropanen (7) oxidieren lassen. (7) sind stabile, dunkel-purpurfarbene Festkörper mit einer völlig neuartigen Elektronenstruktur.



Bei den Redoxvorgängen (6)  $\rightleftharpoons$  (7) können die als Zwischenprodukte auftretenden Anionradikale und Monoradikale ESR-spektroskopisch nachgewiesen und charakterisiert werden.

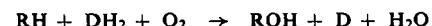
[GDCh-Ortsverband Gießen, am 17. Dezember 1968;  
GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 4. November 1968]

[VB 183]

## Untersuchungen zum Mechanismus mischfunktioneller Oxygenasen

Von *V. Ullrich* [\*]

**Mischfunktionelle Oxygenierungen verlaufen nach der Gleichung:**



RH = organisches Substrat, DH<sub>2</sub> = Wasserstoffdonor, reduziert

Der sehr komplizierte Ablauf der enzymatischen Reaktionen lässt sich von drei Aspekten her betrachten:

1. Wie wird das Sauerstoffmolekül aktiviert?
  2. Wie werden die Elektronen auf den Sauerstoff übertragen?
  3. Wie ist der Elektronentransport mit der Hydroxylierung der Substrate gekoppelt?

Zum Verständnis der Sauerstoffaktivierung wurden die bisher beschriebenen Modellsysteme<sup>[1]</sup> weiterentwickelt. Die Reduktion des Sauerstoffs mit dem Eisen(II)-thiosalicylsäure-Komplex führt zu einem elektrophilen, oxidenen Sauerstoffkomplex<sup>[\*\*]</sup>, der Aliphaten, Aromaten und Verbindungen mit isolierten Doppelbindungen in gleicher Weise wie enzymatisch aktiver Sauerstoff hydroxyliert. Eine entscheidende Rolle in diesem System spielt Schwefel als Ligand, der zusammen mit dem  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion die Zweielektronenreduktion des Sauerstoffmoleküls ermöglicht.

Bei vielen mischfunktionellen Oxygenasen ist Cytochrom P 450 an der Sauerstoffaktivierung beteiligt. Für seine Reaktion mit Sauerstoff konnte eine 1:1-Stöchiometrie und eine Reaktionsgeschwindigkeit  $t_{1/2}$  von etwa 300 msec ermittelt werden. Die ungewöhnlichen spektralen und chemischen Eigenschaften des Cytochroms P 450 könnten in seiner Eigenschaft als Zweielektronendonator begründet sein.

Am Beispiel der Hydroxylierung von Cyclohexan in der Mikrosomenfraktion der Leber kann anhand des CO-Wirkungsspektrums die Beteiligung des Cytochroms P 450 an der Sauerstoffaktivierung bewiesen werden.

Wie andere Substrate des mikrosomalen mischfunktionellen Oxygenasesystems<sup>[2]</sup> bewirkt Cyclohexan eine Veränderung des Spektrums von oxidiertem Cytochrom. Das Ausmaß der spektralen Verschiebung ist linear mit der Enzymaktivität korreliert. Damit wird die Vermutung<sup>[2]</sup> bestätigt, daß die Änderung des Spektrums auf der Bildung eines Enzym-Substrat-Komplexes beruht. Nur etwa 12% des in Rattenlebermikrosomen vorhandenen Cytochroms P 450 können den Enzym-Substrat-Komplex bilden. Nach Vorbehandlung der Tiere mit Luminal erhöht sich dieser Wert auf 32%.

[\*] Dr. V. Ullrich  
Physiologisch-chemisches Institut der Universität  
63 Gießen, Friedrichstraße 24

[1] V. Ullrich u. Hj. Staudinger in B. Hess und Hj. Staudinger: Biochemie des Sauerstoffs. Springer-Verlag, Berlin 1968, S. 229.

[\*\*] Ein „oxenoider“ Komplex ist definiert durch die Fähigkeit zur Übertragung eines Sauerstoffatoms mit sechs Elektronen.

[2] J. B. Schenkman, H. Remmer u. R. W. Estabrook, Molecular Pharmacol. 3, 113 (1967).

Untersuchungen über die Reduktionsgeschwindigkeit des Cytochroms lassen erkennen, daß der Enzym-Substrat-Komplex wesentlich schneller als das substratfreie Cytochrome reduziert wird. Daraus wird die Kopplung von Elektronentransport und Hydroxylierung verständlich.

[Kolloquium des Max-Planck-Instituts für Ernährungsphysiologie, am 11. November 1968] [VB 184]

### Gleichzeitiger Stoff- und Wärmetransport bei Wandreaktion (Hydrierung von Äthylen am Platinkontakt im Ringspalt)

Von G. Jeromin und F. Fetting (Vortr.) [\*]

Beim Ablauf heterogener exothermer Reaktionen an katalytisch wirkenden Wänden treten in durchströmten Reaktoren unter adiabatischen Verhältnissen Temperaturgradienten zwischen der Oberfläche und dem Gasstrom auf. Falls die Reaktionsgeschwindigkeit so hoch ist, daß der Stofftransport allein geschwindigkeitsbestimmend ist, kann eine Analogie zwischen Wärmeabfuhr von der heißen Wand und Stofftransport zur katalytisch wirkenden Wand angenommen werden. Unter dieser Voraussetzung können die Wandtemperaturen, die sich bei stationären Verhältnissen einstellen, relativ einfach berechnet werden. Das Temperaturniveau hängt von der adiabatischen Übertemperatur und damit von der Reaktionsenthalpie sowie der Konzentration der reagierenden Komponenten ab.

[\*] Dr. G. Jeromin [\*\*] und Prof. Dr. F. Fetting [\*\*\*]  
Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Hannover

[\*\*] Neue Adresse: Farbenfabriken Bayer AG, Werk Uerdingen, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium  
415 Krefeld-Uerdingen

[\*\*\*] Neue Adresse: Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule, 61 Darmstadt, Hochschulstraße 2

Theoretische Abhandlungen über die genannten Zusammenhänge liegen seit mehreren Jahren vor, experimentelles Material ist nur spärlich für „örtliche“ Verhältnisse (an einem dünnen Draht) vorhanden. In der vorliegenden Arbeit wurden die auftretenden Temperaturen in Abhängigkeit von den Einflußgrößen für integrale Verhältnisse untersucht.

Als Modellreaktion diente die Hydrierung von Äthylen (Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R = -32$  kcal/mol). Die Gasgemische enthielten jeweils 5 Vol-% Äthylen und unterschiedliche Mengen an Wasserstoff, Stickstoff oder Argon. Die Reaktion lief an einem 5 oder 25 cm langen Platinfilm ab, der auf einem längeren Glasrohr (Außendurchmesser 18,1 mm) aufgeprägt war; dieses befand sich als Innenrohr in einem Ringspaltreaktor. Die Temperatur längs der Katalysatorwand konnte in einfacher Weise durch ein an der Innenwand des Innenrohres verschiebbares Thermoelement gemessen werden.

Die Messungen zeigten den steilen Temperaturanstieg von etwa 100 bis 200 °C am Beginn der Katalysatorstrecke. Da die Lewiszahl größer als eins war, nahm die Temperatur in allen Fällen längs der Katalysatorstrecke zu. Die sich einstellende Temperatur hing von dem erreichten Umsatz ab und nur indirekt über diesen von der Strömungsgeschwindigkeit. Der Übergang zu turbulenter Strömung brachte trotz Umsatzrückgang eine leichte Erhöhung der Wandtemperatur. – Die Benutzung verschiedener Einlaufängen für die Entwicklung der Strömungsgeschwindigkeitsprofile führte zu keinem eindeutigen Befund.

Die Untersuchungen können praktische Hinweise geben für die Temperaturverteilung an Lagen von Platinnetzen, wie sie bei der Verbrennung von Ammoniak zu Stickstoffmonoxid sowie zur Herstellung von Blausäure nach Andrussow auftreten. Sie bieten ein übersichtliches Beispiel für die Anwendbarkeit der Analyse von Wärme- und Sauerstofftransport bei einer heterogenen chemischen Reaktion.

[GDCh-Ortsverband Nordbayern, am 13. Dezember 1968 in Erlangen] [VB 185]

## RUNDSCHEAUF

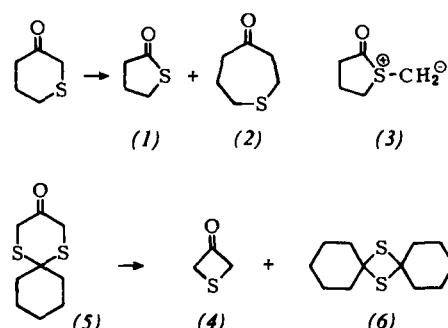
Die Gesetzmäßigkeiten des Elektronenaustritts aus Metallektroden in Elektrolytlösungen bei Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda = 365$  nm) untersuchten Y. V. Pleskov und Z. A. Rotenberg. In konzentrierten Elektrolytlösungen hängt der Photostrom I vom Elektrodenpotential  $\varphi$  in einem weiten Bereich nach

$$I = A (\varphi_0 - \varphi)^{5/2} \quad (1)$$

ab, wobei A eine Konstante bedeutet. Das Schwellenpotential  $\varphi_0$  beträgt unabhängig von der Art des Elektrodenmetalls (untersucht wurden Hg, Pb, Tl/Hg, In/Hg)  $-0,31 \pm 0,03$  V gegen die gesättigte Kalomelektrode. Die Austrittsarbeit von Elektronen aus Quecksilber (beim Potential des Ladungsnulnpunkts) in den Elektrolyten beträgt 3,26 eV. In verdünnten Elektrolytlösungen, in denen sich der Potentialabfall von der Elektrode zum Lösungsinnenraum über einen größeren Abstand erstreckt, erhält man eine zu Gl. (1) analogen Stromspannungskurve, wenn man  $\varphi$  durch  $\varphi - \psi_1$  ersetzt;  $\psi_1$  bedeutet dabei das Potential im Abstand eines Ionenradius von der Elektrodenoberfläche, das durch eine Modellrechnung zugänglich ist. Die Messung der Photoströme und die Auswertung nach Gl. (1) erlauben die Bestimmung des Ladungsnulnpunkts von Metallen in Elektrolytlösungen. / J. electroanalyt. Chem. Interfacial Electrochem. 20, 1 (1969) / -Hz. [Rd 978]

Die Photochemie von Thiacycloalkan-3-onen untersuchten K. K. Maheshwari und G. A. Berchtold. Die Bestrahlung von Thiacyclohexan-3-on mit einer 450-Watt-Lampe in tert.-Butanol (19 Std.) gab bei 78 % Umsatz Thiacyclohexan-3-ol

(16 %) und 4-Methylthio-buttersäure-tert.-butylester (14 %), während in 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoräthan (Freon-113) (8 Std., 90–95 % Umsatz) Tetrahydrothiophen-2-on (1) und Thiacycloheptan-4-on (2) in je 6–8 % Ausbeute gebildet



wurden. Für die Einschiebung der  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei der Bildung von (2) ist möglicherweise das Ylid (3) verantwortlich. Diese Ringerweiterung und -kontraktion wurden bei anderen Verbindungen dieser Art nicht beobachtet. Die Bestrahlung von 1,3-Dithiacyclohexan-5-on in Acetonitril lieferte Thietan-3-on (4) (21 %), und Verbindung (5) gab in Freon-113 (4) und (6). / Chem. Commun. 1969, 13 / -Ma. [Rd 972]

[2.2.2](2,7)Phenanthrenophan-trien (2) synthetisierten W. Jenny und R. Paioni aus dem Hexahydrophenanthrenophan (1) und N-Bromsuccinimid, die zu einem Hexabromderivat reagierten, das anschließend mit Zink debromiert wurde. Das