

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(5)		(6)		(8)		(9)	
					Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a)	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	149–150 [2]	36	142–143 [1]	5	162–163	2	157	14
(b) [a]	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	244–245 [3]	7	216–217 [3]	19	272–273 [4]	5	309–310 [5, 6]	60
(c) [a]	C ₆ H ₄ OCH ₃ [4]	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	195–196	2	200–201	8	193–194	24	192–193	63

[a] Lösungsmittel: Äthanol; Base: Triäthylamin; 2 Std. Rückflußkochen.

Zwischenproduktes mit NO₂ und C₆H₅ an C-1 gelungen^[3]. Dieses erleidet neben einer 1,3-Nitro-Nitrosoester-Umlagerung auch eine 1,3-Nitro-Umlagerung, die wir hier nicht beobachten konnten.

Die 1,2-Arylwanderung wird durch elektronenabgebende Substituenten im wandernden Arylrest begünstigt. Setzt man statt des Pyryliumsalzes (1b) das Pyryliumsalz (1c) ein, so erhält man statt des Phenoles (8b) (5%) das Phenol (8c) in 24-proz. Ausbeute. Die neuen Umlagerungen führen unmittelbar bei der Einwirkung von Nitromethan auf Pyryliumsalze zu Phenolen, die je nach ihrer Substitution durch Oxidation bei (5) in stabile Phenoxyradikale, bei (8) in 1,4-Chinone (9) übergehen. Das neue Umlagerungsverfahren, das in einem Schritt von (1a) zu (5a) führt, ist hinsichtlich der Einfachheit und Gesamtausbeute gegenüber dem über mehrere Stufen verlaufenden Prozeß^[2] aus (6a) durchaus konkurrenzfähig.

Arbeitsvorschrift

Zur Suspension von 5,9 g (15 mmol) (1a) in 60 ml Chlorbenzol und 3,7 g (60 mmol) Nitromethan tropft man 1,9 g (15 mmol) Äthyl-diisopropylamin und kocht 15 Std. unter Rückfluß, wobei sich nitrose Gase entwickeln. Man trennt vom ausgefallenen Ammoniumsalz ab (2,21 g), dampft das Filtrat im Vakuum ein und chromatographiert an Kieselgel (Benzol/Cyclohexan = 3:2). Nach Kristallisation aus Äthanol erhält man 0,30 g (5%) (6a), 1,76 g (36%) (5a) und 0,097 g (2%) (8a), das aus Benzol-Petroläther umkristallisiert wird.

Eingegangen am 28. Februar 1969 [Z 952]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. K. Dimroth und Dr. G. Laubert
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] K. Dimroth u. G. Bräuniger, Angew. Chem. 68, 519 (1956); K. Dimroth, ibid. 72, 351 (1960); K. Dimroth u. K. H. Wolf: Newer Methods of Preparative Organic Chemistry. Academic Press, New York 1964, Bd. 3, S. 357.

[2] K. Dimroth, F. Kalk u. G. Neubauer, Chem. Ber. 90, 2058 (1957); K. Dimroth, A. Berndt u. R. Volland, ibid. 99, 3040 (1966).

[3] K. Dimroth u. H. Wache, Chem. Ber. 99, 399 (1966).

[4] P. Yates, J. org. Chemistry 27, 4101 (1962).

[5] K. Worschech, Dissertation, Universität Marburg 1962.

[6] B. Eistert u. A. Langbein, Liebigs Ann. Chem. 678, 94 (1963).

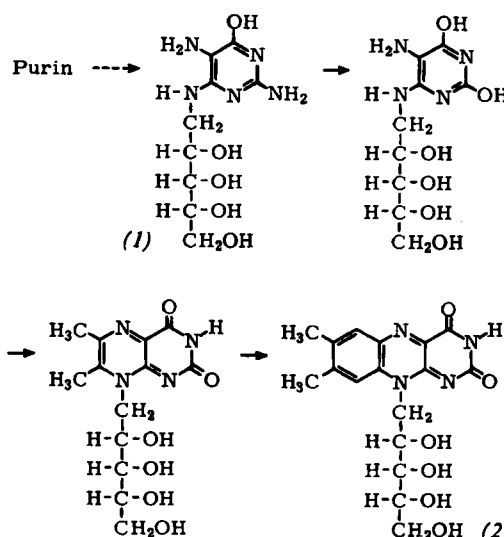
Über das Ausgangsprodukt der Riboflavinbiosynthese^[**]

Von A. Bacher und F. Lingens^[*]

Herrn Professor H. Bredereck zum 65. Geburtstag gewidmet

Obwohl die Beteiligung einer Purinverbindung an der Biosynthese des Riboflavins (Vitamin B₂) (2) seit langem gesichert ist, konnte die Struktur des eigentlichen Ausgangsproduktes bisher nicht ermittelt werden^[1, 2].

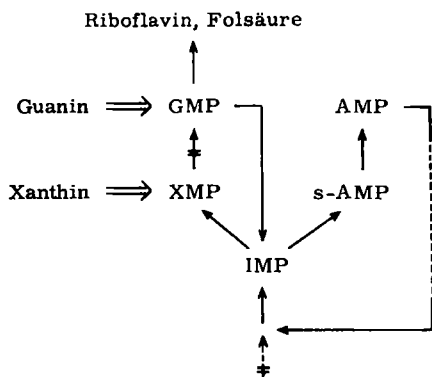
Untersuchungen an *Eremothecium ashbyii*^[3] und an Riboflavinmangelmuranten von *Saccharomyces cerevisiae*^[4, 5] führten zur Aufstellung von Schema 1. Die strukturelle Ähnlichkeit von (1) und Guanin ließ vermuten, daß Riboflavin aus einer Guaninverbindung entsteht. Diese Annahme konnten wir durch Versuche an einer Purinmangelmurante bestätigen.



Schema 1. Zwischenprodukte der Riboflavinbiosynthese.

Als Ausgangsstamm diente eine polyauxotrophe Mutante mit mehreren genetischen Defekten in der Biosynthese der aromatischen Aminosäuren, *Aerobacter aerogenes* 62-1^[6]. Nach Behandlung mit 1-Methyl-3-nitro-1-nitrosoguanidin wurde eine Mutante 62-1 A mit einem nicht näher klassifizierten

genetischen Block im Grundzweig der Purinbiosynthese isoliert. Nach erneuter Mutagenbehandlung dieser Mutante konnte eine Mutante 62-1 AB mit einem zusätzlichen Block zwischen Xanthosinmonophosphat (XMP) und Guanosinmonophosphat (GMP) gewonnen werden (s. Schema 2). Bei Zugabe von Purinbasen akkumuliert diese Mutante Riboflavin und Xanthosin. Nach Inkubation der Mutante 62-1 AB mit ^{14}C -markierten Purinen gemäß Tabelle 1 wurden Xanthosin und Riboflavin aus dem Kulturmedium isoliert.



Schema 2. Purinbiosynthese in *Aerobacter aerogenes* nach Magasanik und Karibian [7] und genetische Defekte (—) der Mutante 62-1 AB im Purinstoffwechsel. s-AMP = Succinyl-adenosinmonophosphat. \Rightarrow Umwandlung exogener Purine.

Wir fanden, daß $[2-^{14}\text{C}]$ -Xanthin in Xanthosin, nicht aber in Riboflavin umgewandelt wird. Daraus folgt, daß Riboflavin nicht aus einer Verbindung auf der Stufe des Xanthins gebildet wird.

$[2-^{14}\text{C}]$ -Guanin wird erwartungsgemäß in Riboflavin umgewandelt. Obwohl aus Guanin Adenosinmonophosphat (AMP) und Inosinmonophosphat (IMP) gebildet werden können [7], kommen diese als Vorprodukte des Riboflavins nicht in Betracht, da in Gegenwart von unmarkiertem Hypoxanthin und Adenin keine nennenswerte Isotopenverdünnung auftritt. Daraus folgt im Einklang mit den Ergebnissen der Akkumulationsstudien [5], daß Riboflavin aus einer Guaninverbindung entsteht. Es bleibt offen, ob es sich dabei um die freie Base, ein Ribosid oder Ribotid handelt.

Tabelle 1. Einbau von radioaktiv markiertem Guanin oder Xanthin in Xanthosin und Riboflavin.

Zugesetzte Purine (mg/l)	rel. Aktivität (R.A.) [a]	Xanthosin	Riboflavin
$[2-^{14}\text{C}]$ -Guanin	5	1.6	89
Adenin	5		
Hypoxanthin	10		
Xanthin	8		
$[2-^{14}\text{C}]$ -Xanthin	10.7	51	0.3
Adenin	5		
Guanin	5		

$$[a] \text{ R.A.} = \frac{\text{spez. Aktivität der isolierten Verbindung}}{\text{spez. Aktivität der eingesetzten Verbindung}} \times 100$$

Eingegangen am 28. Februar 1969,
in gekürzter Form am 19. März 1969 [Z 975]

[*] Dipl.-Chem. A. Bacher und Prof. Dr. F. Lingens
Institut für Mikrobiologie und Molekularbiologie
der Universität Hohenheim
7 Stuttgart-Hohenheim, Kirchnerstraße 30

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik unterstützt.

- [1] G. W. E. Plaut, *Annu. Rev. Biochem.* 30, 409 (1961).
[2] D. J. Howells u. G. W. E. Plaut, *Biochem. J.* 94, 755 (1965).
[3] T. Masuda, *Pharm. Bull. (Tokyo)* 5, 28 (1957); *Chem. Abstr.* 52, 399g (1958).

- [4] F. Lingens, O. Oltmanns u. A. Bacher, *Z. Naturforsch.* 22b, 755 (1967).
[5] A. Bacher u. F. Lingens, *Angew. Chem.* 80, 237 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 219 (1968).
[6] M. I. Gibson u. F. Gibson, *Biochem. J.* 90, 248 (1964). Wir danken Prof. F. Gibson, Canberra, Australien, für die Überlassung der Mutante.
[7] B. Magasanik u. D. Karibian, *J. biol. Chemistry* 235, 2672 (1960).

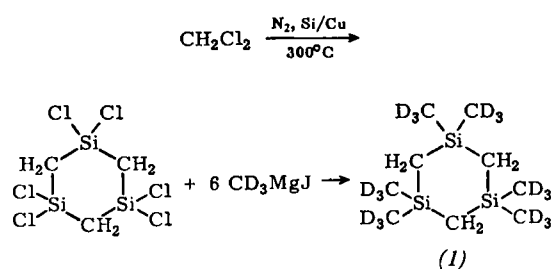
„Cyclosilan- d_{18} “, ein neuer Protonenkernelnresonanzstandard für Messungen bis $+200^\circ\text{C}$

Von L. Pohl und M. Eckle[*]

Zur Messung mit interner Bezugssubstanz und Stabilisierung bis $+200^\circ\text{C}$, der heutigen oberen Grenze hochauflösender Protonenkernelnresonanzspektroskopie, sind im Laufe der letzten zehn Jahre mehrere Organosilicium-Verbindungen als Ersatz für Tetramethylsilan vorgeschlagen worden, das wegen seines niedrigen Siedepunktes (27°C) auch in zugeschmolzenen Proberöhrchen nur bedingt bis maximal 100°C brauchbar ist. Wie aus der Tabelle jedoch zu ersehen ist, erfüllt keine dieser Verbindungen die Anforderungen an einen guten Standard: 1. chemisch inaktiv und unpolar zu sein, 2. Messungen bis zu 200°C zu ermöglichen und 3. eine chemische Verschiebung zu haben, die den gesamten Bereich, ausgehend von $\delta = 0$ ppm zu niedrigerem Feld, einer Messung zugänglich macht.

Standard	Kp ($^\circ\text{C}$)	δ (ppm) in CDCl_3
Tetramethylsilan (TMS)	27	0.000
Hexamethyldisilan	113	0.037
Hexamethyldisilazan	126	0.042
Hexamethyldisiloxan	100	0.055
Oktamethylcyclotetrasiloxan	134	0.085
Tris(trimethylsilyl)amin	Fp 307	0.236
Tetrakis(trimethylsilyl)methan	Fp 70	0.229
„Cyclosilan- d_{18} “ (1)	208	-0.327

Wir haben deshalb einen Standard entwickelt, den wir kurz „Cyclosilan- d_{18} “ nennen und der den gestellten Forderungen voll gerecht wird: Es ist das 1,1,3,3,5,5-Hexakis(trideuteriomethyl)-1,3,5-trisilacyclohexan (1), das nach folgendem Reaktionsschema hergestellt wird [1]:



(1) ist eine farblose Flüssigkeit, siedet unzersetzt bei 208°C , zeigt ein ^1H -NMR-Singulett bei $\delta = -0.327$ ppm mit einer Halbwertsbreite von 0.5 Hz und erlaubt daher die Aufnahme ungestörter Protonenkernelnresonanzspektren von $\delta = 0$ ppm an feldabwärts. Die Verbindung ist in den bei erhöhter Temperatur in Frage kommenden Lösungsmitteln wie $[\text{D}_5]$ -Pyridin ($K_p = 116^\circ\text{C}$), $[\text{D}_2]$ -Tetrachloräthan (148), $[\text{D}_8]$ -Dimethylformamid (153), $[\text{D}_{12}]$ -Tetramethylharnstoff (176), $[\text{D}_{18}]$ -Dekalin (195), Hexachloracetone (202), Hexachlorbutadien (212) und $[\text{D}_{18}]$ -Hexamethylphosphorsäuretri- amid (225; HMPT) gut löslich und ermöglicht selbst bei 200°C in nicht zugeschmolzenen Proberöhrchen z.B. in HMPT noch Messungen mit interner Stabilisierung. Daneben kann (1) auch von -100°C an aufwärts zur internen