

Das Bromierungsprodukt (1c) zeigt neben dem 8-CH₂Br-Signal ($\delta = 4.7$ ppm) nur die schwache Andeutung eines 8-CHBr₂-Signals ($\delta = 7.0$ ppm^[6]), welches auf Anwesenheit von doppelt bromiertem Riboflavin^[6] hindeutet, wie es bei längerem Erhitzen mit höherem Br₂-Überschuß in Gegenwart von Pyridin quantitativ erhalten wird. Das Monobromid (1c) wurde dann 15 Std. in wasserfreiem Dimethylformamid ohne Basenzusatz mit 2,5-fachem Überschuß an N α -Benzoylhistidin auf 90 °C erwärmt, und das resultierende Flavingemisch wurde zwischen Chloroform und Wasser bei pH = 7 verteilt. Die wäßrige Phase enthält das geschützte 8 α -Histidylflavin (2a), welches vom Histidin-Überschuß bei pH = 3 durch Extraktion mit Chloroform abgetrennt wird (nach Sättigung der wäßrigen Phase mit Ammoniumsulfat). (2a) wird schließlich während 2 Std. unter Rückfluß in 6 N HCl zu (2b) hydrolysiert (Gesamtausbeute 35%).

Das so erhaltene 8 α -(N-Histidyl)-riboflavin (2b) ist hinsichtlich der ESR- (Abb. 3) und der optischen Spektren (Abb. 1) mit natürlichem SD-Riboflavin^[4] völlig identisch. Der pH-Wert der Fluoreszenz-Löschung (Abb. 2) liegt ein wenig anders als beim Naturprodukt, was darauf schließen läßt, daß das Syntheseprodukt ein Isomerengemisch ist, welches aus der chemischen Nichtäquivalenz der beiden Imidazolstickstoffatome herrührt. Dünnschichtchromatographisch sind Natur- und Syntheseprodukt einheitlich und identisch

auf Kieselgel. Die chromatographische Trennung der anzunehmenden Isomeren und deren Struktur-Zuordnung wird derzeit bearbeitet.

Eingegangen am 14. Juli 1970 [Z 243]

[*] Dr. S. Ghisla, U. Hartmann und
Prof. Dr. P. Hemmerich
Fachbereich Biologie der Universität
775 Konstanz, Postfach 733

[**] „Flavin“ ist ein Oberbegriff. Er umfaßt alle Spezies der Formel (1) mit beliebigen Resten R und X, jedoch R \neq H.

[***] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – Voraussetzung für unsere Arbeit war die enge Kooperation mit Drs. E. B. Kearney, T. P. Singer und W. H. Walker, San Francisco, denen wir auch das authentische Vergleichsmaterial verdanken

[1] T. P. Singer, J. Hauber u. E. B. Kearney, Biochem. biophysic. Res. Commun. 9, 146 (1962); E. B. Kearney, J. biol. Chemistry 253, 865 (1960).

[2] P. Hemmerich, A. Ehrenberg, W. H. Walker, L. E. G. Eriksson, J. Salach, P. Bader u. T. Singer, FEBS-Letters 3, 37 (1969).

[3] S. Ghisla u. P. Hemmerich, noch unveröffentlicht.

[4] W. H. Walker u. T. P. Singer, J. biol. Chemistry, im Druck.

[5] F. Müller, P. Hemmerich, A. Ehrenberg, G. Palmer u. V. Massey, Europ. J. Biochem. 14, 185 (1970).

[6] D. B. McCormick, J. heterocyclic Chem. 7, 447 (1970).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Pulsradiolyse zur Aufklärung des Mechanismus komplexer Reaktionen der organischen und anorganischen Chemie

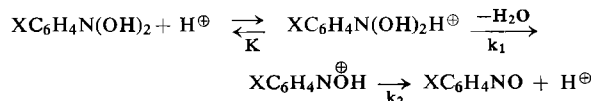
Von Arnim Henglein[*]

Durch einen Mikrosekundenpuls energiereicher Strahlung lassen sich in einer wäßrigen Lösung freie OH-Radikale und hydratisierte Elektronen in bekannter Konzentration erzeugen. Die Reaktionen dieser Teilchen mit gelösten organischen und anorganischen Substanzen werden anschließend verfolgt, indem man die optische Absorption und elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Zeit durch elektronische Methoden registriert. Einige typische Beispiele werden nachstehend beschrieben.

Hydrate aromatischer Nitroverbindungen: Diese Verbindungen waren noch nicht bekannt. Sie werden gebildet, wenn eine Nitroverbindung durch das hydratisierte Elektron reduziert wird; das hierbei entstehende Anion nimmt in saurer Lösung ein Proton auf und disproportioniert:



Die Spektren der Hydrate wurden in einigen Fällen gemessen. Die Hydrate spalten Wasser ab, wozu sie je nach der Natur des Substituenten X und des pH-Wertes der Lösung zwischen 10⁻² und 10⁻⁴ s benötigen. Die Dehydratation ist eine Zweistufenreaktion:

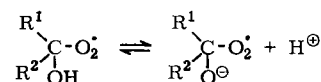


($k_2 \gg k_1$). Zwischen der Dissoziationskonstanten und der Hammett-Konstanten des Substituenten X besteht die Beziehung

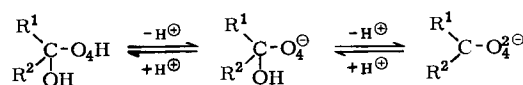
$$\log K/K_0 = 2.3 \cdot \sigma \quad (K_0 \text{ gilt für } X = \text{H})$$

Geladene Zwischenprodukte der Autoxidation: Bei der Oxidation zahlreicher organischer Substanzen in wäßriger Lösung

(Alkohole, Äther, Olefine) in Gegenwart von Sauerstoff werden intermediär Säuren gebildet, die sich durch ihre Leitfähigkeit nachweisen lassen. α -Hydroxy-peroxy-Radikale dissoziieren gemäß



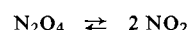
Die Spektren der sauren und basischen Form wurden aufgenommen. Der pK-Wert beträgt 7.1 für das Radikal aus Methanol, 8.3 für das aus Äthanol und 8.5 für das aus Isopropanol. Aus zwei Hydroxy-peroxy-Radikalen entsteht eine zweibasige Säure, die nach erster Ordnung verschwindet. Die Ergebnisse lassen sich quantitativ verstehen, wenn man dieser Säure die Struktur eines Hydroxy-hydrotetroxids zuschreibt:



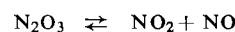
Der erste pK-Wert beträgt 4.5, der zweite 8 (für R¹ = R² = CH₃). Der Zerfall wird auf die Abspaltung von O₂ zurückgeführt.

Instabile Stickstoffoxide und -säuren: Kurzlebige Verbindungen des Stickstoffs in abnormalen Valenzzuständen erhält man durch Einwirkung des OH-Radikals und des hydratisierten Elektrons auf gelöste Nitrat- und Nitriten sowie Stickstoffmonoxid. Die Absorptionsspektren dieser instabilen Verbindungen und die Geschwindigkeitskonstanten ihrer Reaktionen wurden bestimmt.

H₂NO₃, HNO₃[⊖] und NO₃^{2⊖} bzw. H₂NO₂, HNO₂[⊖] und NO₂^{2⊖} stehen jeweils im protolytischen Gleichgewicht. Alle pK-Werte wurden bestimmt und der Zerfall dieser Teilchen unter Erzeugung von NO₂ bzw. NO untersucht. Ferner ließen sich die Konstanten der Gleichgewichte



und



sowie die Geschwindigkeitskonstanten der Verseifung von N_2O_4 und N_2O_3 bestimmen. Aus der Reaktion $\text{NO}_2 + \text{OH}$ erhielt man eine persalpetrige Säure, deren pK-Wert und Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung zu HNO_3 gemessen wurden. Die Reduktion von NO durch das hydratisierte Elektron liefert die Teilchen NO^\ominus , NOH , $\text{N}_2\text{O}_2^\ominus$, $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$, $\text{N}_3\text{O}_3\text{H}$ und $\text{N}_3\text{O}_3^\ominus$. Aus den beiden letzteren entstehen schließlich $(\text{H})\text{NO}_2^\ominus$ und N_2O durch spontanen Zerfall.

[GDCh-Ortsverband Hannover, am 14. Mai 1970] [VB 243]

[*] Prof. Dr. A. Henglein
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung
1 Berlin 39, Glienicker Straße 100

Neuartige Photooxidation von Kohlenwasserstoffen mit Triplett-Sauerstoff

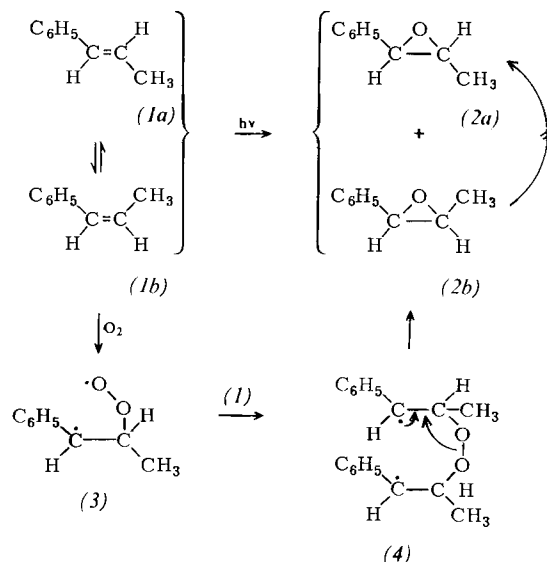
Von R. C. Petterson[*]

Wir berichten über die ungewöhnliche Photooxidation einiger Olefine, bei der der Kohlenwasserstoff offenbar in einem schwingungsangeregten Grundzustand oder einer verdrehten Form mit Triplett-Sauerstoff (Grundzustand) zu Epoxiden reagiert. 1,1-Diphenylpropen, *cis*- (1*b*) und *trans*-1-Phenylpropen (1*a*) sowie *trans*-Stilben reagieren wie beschrieben, wenn sie in 0.1 M Lösung in Benzol oder Heptan in Gegenwart von Luft mit Licht der Wellenlänge 3000–4000 Å (16–8 W-Lampe) 72 Std. bei 35 °C bestrahlt werden. 1,1-Diphenylpropen ohne Lösungsmittel wird thermisch bei 110 °C zu 1,1-Diphenylaceton oxidiert, zweifellos über das Epoxid; in diesem Fall muß ein schwingungsangeregter Grundzustand oder verdrehter Zustand beteiligt sein.

cis- und *trans*-(1) wandeln sich bei Bestrahlung schnell ineinander um, die isomeren Epoxide (2*a*) und (2*b*) aber nicht. Das Überwiegen des *trans*-Epoxids (2*a*) [(2*a*) : (2*b*) ≈ 30:1] legt die Existenz eines Zwischenprodukts nahe, das durch Rotation in das thermodynamisch stabilere Isomere des Epoxids übergehen kann.

Die Photooxidation von (1) kann mit Triphenylen sensibilisiert werden und könnte demnach über einen Triplettzustand verlaufen, aber ob direkt oder erst nach Übergang in einen schwingungsangeregten Grundzustand oder einen verdrehten Zustand, ist noch nicht geklärt.

In kleinen Mengen werden stets Produkte einer oxidativen Spaltung gefunden, z. B. Benzaldehyd bei (1). Da diese auch



bei einer Reaktion mit Singulett-Sauerstoff entstehen könnten, wurde sichergestellt, daß Singulett-Sauerstoff, in situ durch Bestrahlung in Gegenwart von Sensibilisatoren wie Bengalrosa mit sichtbarem Licht dargestellt, diese Olefine nicht zu Epoxiden oxidiert. Die Menge der Nebenprodukte blieb bei Versuchen mit und ohne Triphenylen unverändert.

Wir nehmen versuchsweise an, daß das angeregte Olefin mit dem Triplett-Sauerstoff kollidiert und ein Dioxydiradikal oder eine Verbindung (3) bildet. Derartige Verbindungen hat G. O. Schenck^[1] auch bei anderen Reaktionen postuliert. (3) greift dann ein zweites Olefinmolekül an und bildet das Diradikal (4), das entweder zwei Moleküle Epoxid oder ein Epoxid- und ein Oxyradikal ergeben könnte.

[GDCh-Ortsverband Darmstadt, am 4. Mai 1970 und GDCh-Ortsverband Ruhr, am 11. Mai 1970 in Mülheim/Ruhr]

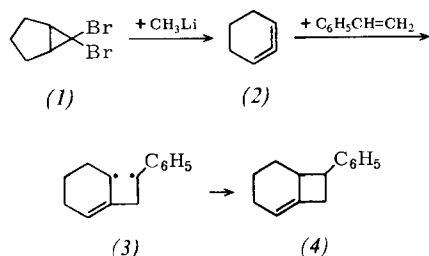
[VB 247]

[*] Prof. Dr. R. C. Petterson
Department of Chemistry, Loyola University
New Orleans, Louisiana 70118 (USA)

[1] K. Gollnick u. G. O. Schenck, Pure appl. Chem. 9, 507 (1964).

RUNDSCHAU

Über das Abfangen von 1,2-Cyclohexadien (2) mit Styrol berichten W. R. Moore und W. R. Moser. (2), das intermediär bei der Reaktion von 6,6-Dibrombicyclo[3.1.0]hexan (1) mit Methylolithium entsteht, reagiert mit dem Lösungsmittel



Styrol zu *exo*- und *endo*-7-Phenylbicyclo[4.2.0]oct-1-en (4) in zusammen 76% Ausbeute. Die Autoren nehmen an, daß die Reaktion von (2) mit Styrol zweistufig über ein Diradikal (3) verläuft. / J. org. Chemistry 35, 908 (1970) / —Kr.

[Rd 220]

Die homogene Keimbildung in übersättigten Dämpfen von n-Alkanen studierte J. L. Katz. Zur Messung der kritischen Übersättigungsgrade wurde eine Nebelkammer verwendet. Auf einer waagerechten thermostatisierten Metallplatte steht eine dünne Schicht Flüssigkeit. Der Dampf über dieser Flüssigkeit diffundiert durch ein leichtes Trägergas (H_2 , He, Ne) nach oben zu einer zweiten kälteren Metallplatte. Der Druck und das Temperaturgefälle zwischen beiden Metallplatten werden so gewählt, daß in etwa 80% der Kammerhöhe Kondensation eintritt. Die Kondensation, d. h. Tröpfchenbildung, wird durch Lichtstreuung sichtbar gemacht. Die Meßergebnisse an n-Alkanen von Hexan bis Nonan bei 225–330 °K stimmen gut mit den Voraussagen einer einfachen Theorie überein, die die Gleichgewichtsverteilung von Keimen im Dampf unter der Annahme berechnet, daß die freie Energie eines Keims gleich der freien Energie ebensovieler Moleküle im Innern der Flüssigkeit plus der freien Oberflächenenergie des Keims ist. Der Keim soll kugelförmig sein und die Dichte der Flüssigkeit haben. Er besteht je nach Molekül und Temperatur aus 24 bis 87 Molekülen. / J. chem. Physics 52, 4733 (1970) / —Hz.

[Rd 209]