

abscheidet. Im Vakuum destillieren nach 51 g Gemisch (Triäthylboran und Tetraäthylboroxid) vom Kp bis 25°C/15 Torr 30 g (82%)<sup>[1]</sup> Bis(diäthylboryl)sulfat vom Kp=66–67°C/0.001 Torr; 1,9 g Rückstand.

#### Borylierung von Cellulose

Zu 2.7 g (16.65 mval) Cellulose in 40 ml Heptan werden unter Rühren bei 60–70°C (Bad) in 70 min. 6.3 g (64.3 mmol) Triäthylboran, versetzt mit 0.1 ml Diäthylborylpivalat, getropft. Danach haben sich ca. 700 Nml Äthan entwickelt. 90 min. Erwärmen auf 70–80°C liefert insgesamt 1135 Nml (101%) Äthan. Von der voluminösen, weißen Festsubstanz wird abfiltriert. Man erhält nach dreimaligem Waschen mit Pentan und Trocknen im Vakuum 5.85 g (96%) per-O-diäthylborylierte Cellulose<sup>[6]</sup>, die in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich ist.

Eingegangen am 22. Juli 1971 [Z 479a]

[1] Vgl. D. B. Bigley u. D. W. Payling, J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 1157 (1971); dort weitere Lit.

[2] B. M. Michailow, W. A. Wawjer u. Ju. N. Bubnow, Doklady Akad. Nauk SSSR 126, 575 (1960); Chem. Abstr. 54, 261 (1960).

[3] S. Trofimenko, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2139 (1969).

[4] H. Bellut u. R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 738, 86 (1970).

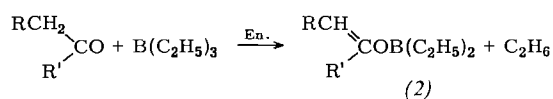
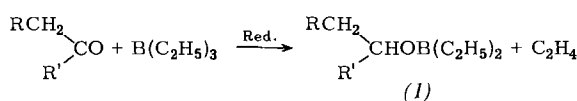
[5] Bezogen auf umgesetzte Schwefelsäure (165 mmol).

[6] Mit Trimethylamin-N-oxid 5.84% B (an C) gefunden; vgl. R. Köster u. Y. Morita, Liebigs Ann. Chem. 704, 70 (1967).

### Reaktionen von Dialkylketonen mit Triäthylboran

Von Wolfgang Fenzl und Roland Köster<sup>[\*]</sup>

Enolisierbare Aldehyde und Ketone reagieren mit Trialkylboranen i. a. erst oberhalb 100°C. In Abhängigkeit von der Carbonylverbindung und vom Trialkylboran konkurrieren dabei Reduktion (Red.) und Enolyse (En.) miteinander. Aus Diäthylketon und Triäthylboran erhält man z. B. bei 150°C ein nahezu äquimolares Gemisch von Äthylen und Äthan. Die borhaltigen Produkte sind 3-Diäthylboryloxypentan (1a) und 3-Diäthylboryloxy-2-penten (2a) (vgl. Tabelle).



Wir fanden, daß sich wie die Protolysen von Trialkylboranen mit Hydroxy-Verbindungen<sup>[1]</sup> auch die Enolysen von Trialkylboranen mit bestimmten Carbonyl-Verbindungen durch Pivalinsäure-Derivate (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOR, z. B. mit R=BR'<sub>2</sub> oder CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CO-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, stark beschleunigen lassen. In Abhängigkeit von den Alkylresten der Dialkylketone erhält man die für Additionen an Nitrile<sup>[2]</sup> wichtigen substituierten Vinyloxydiäthylborane (2) in Ausbeuten von 60–98%. Beim Erwärmen von Triäthylboran und Diäthylketon auf 50–70°C entweichen in Gegenwart von Diäthylborylpivalat unter Bildung von trans-3-Diäthylboryloxy-2-penten (2a) 98% Äthan und nur 2% Äthylen (vgl. Tabelle).

[\*] Dr. W. Fenzl und Doz. Dr. R. Köster  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

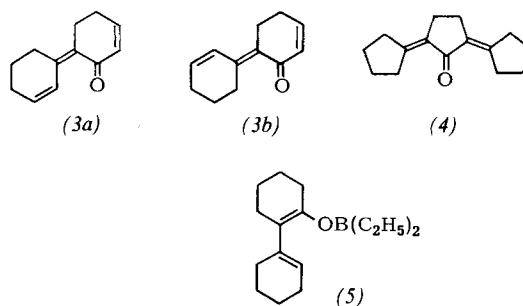
Auch aus Cycloketonen mit sieben und mehr Ringgliedern bilden sich mit Triäthylboran unter Katalysebedingungen Diäthylborylcycloenolate und praktisch keine Reduktionsprodukte. Cyclododecanon liefert ausschließlich ein Gemisch der beiden cis/trans-isomeren Diäthylboryloxycyclododecene. Aus Cycloheptanon entstehen dagegen nur 70% Diäthylboryloxy-cis-cyclohepten neben 30% C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O-Keton, einem Kondensationsprodukt aus zwei Molekülen Keton.

Tabelle. Ausbeuten an Diäthylborylenolaten (2) und Äthan bei der Reaktion von Ketonen mit Triäthylboran unter Zusatz von Diäthylborylpivalat.

|     | R                             | R'                            | Umsatz (%) | Ausbeuten (2) (%) [a] | Äthan (%) |
|-----|-------------------------------|-------------------------------|------------|-----------------------|-----------|
| (a) | CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 100        | 82                    | 98        |
| (b) | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 100        | 82                    | 98        |
| (c) | CH <sub>3</sub>               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 25         | 60                    | 93        |

[a] isoliert.

Methylketone und vor allem Aceton sowie fünf- und sechsgliedrige Ringketone (Cyclopentanon, Cyclohexanon, 2-Cyclohexanon) reagieren mit Triäthylboran in Gegenwart von Diäthylborylpivalat ausschließlich zu Produkten der Aldolkondensation. Im Gegensatz zur alkalisch katalysierten Aldolkondensation<sup>[3]</sup> betragen hier die Ausbeuten bis zu 95%. Luft- und alkaliempfindliche Verbindungen, z. B. die 6-(2-Cyclohexenyliden)-2-cyclohexenone (3a) und (3b) aus 2-Cyclohexanon lassen sich ebenfalls gut gewinnen. Besonders rasch verlaufen die Kondensationen von Cyclopentanon und Cyclohexanon. Je nach den Mengenverhältnissen Keton/Triäthylboran fallen die dimeren oder trimeren Kondensationsprodukte borfrei [z. B. (4)] oder als Diäthylborylenolate [z. B. (5)] an.



(3a), (3b) sowie z. B. auch (4) können bei 80°C ebenfalls katalytisch diäthylboryliert werden. Durch Methanolyse gewinnt man die borfreien Ausgangsprodukte völlig unverändert und quantitativ wieder.

#### 3-Diäthylboryloxy-2-penten (2a)

Zu 49 g (0.5 mol) siedendem, mit 2 ml Diäthylborylpivalat versetztem Triäthylboran tropft man bei 40–60°C in 80 min 43 g (0.5 mol) 3-Pentanon. Dabei wird Gas abgespalten. Anschließend erhitzt man noch ca. 15 Std. auf etwa 100°C und erhält 12 Nl Gas mit (MS) 98% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und 2% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Man gewinnt im Vakuum nach 9 g Vorlauf vom Kp bis 44°C/15 Torr nahezu rückstandsfrei 61 g (82%) farbloses, isomerenfreies (2a) vom Kp=57–59°C/15 Torr. IR-Spektrum (unverdünnt): 1680 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=C</sub>); <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (unverdünnt): τ=5.41 (Vinyl-H).

### 6-(2-Cyclohexenyliden)-2-cyclohexenone (3a) und (3b)

Zu 123 g (1.25 mol) Triäthylboran, versetzt mit 3 ml Diäthylborylpivalat, tropft man bei 75°C in etwa 6 Std. 96 g (1 mol) 2-Cyclohexenon. 28 Nl Gas mit 98% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und 2% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> werden frei. Nach Abdestillieren von ca. 100 g Gemisch (Triäthylboran und Tetraäthylboroxid) vom K<sub>p</sub> bis 42°C/14 Torr erhält man 83 g gelbe Flüssigkeit vom K<sub>p</sub> = 71–80°C/0.08 Torr. Man gibt 50 ml Methanol zu und destilliert alles Leichtflüchtige (Bad bis 100°C, zuletzt bei 14 Torr) ab und gewinnt 74 g (85%) hellgelbes, äqui-

molares Gemisch von (3a) + (3b) (GC, <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum) vom K<sub>p</sub> = 73–74°C/0.09 Torr.

Eingegangen am 22. Juli 1971 [Z 479b]

[1] R. Köster, K.-L. Amen, H. Bellut u. W. Fenzl, *Angew. Chem.* 83, 805 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, Nr. 10 (1971).

[2] R. Köster u. W. Fenzl, *Angew. Chem.* 80, 756 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 735 (1968).

[3] Vgl. A. T. Nielsen u. W. J. Houlihan, *Org. Reactions* 16, 19, 122 (1968).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Wirkungsweise von Antibiotika

Von Josef Schmidt-Thomé<sup>[\*]</sup>

In dem Vortrag wurde auf fünf nach ihrem Wirkungstyp wesentliche Antibiotikagruppen eingegangen:

1. Antibiotika, welche den Aufbau der Zellwand hemmen. Hierzu gehören in erster Linie die Penicilline und Cephalosporine, die spezifisch durch Hemmung einer D-Alanyl-Transpeptidase die Synthese des Mureins der Zellwand hindern. Andere Antibiotika, wie Cycloserin, Bacitracin, Novobiocin, Vancomycin, Ristocetin greifen ebenfalls – wenn auch in anderer Weise – in die Mureinsynthese ein.

2. Antibiotika, welche die Durchlässigkeit der Zellmembran beeinflussen und dadurch den Austritt und Eintritt von Ionen und wichtigen organischen Zellbausteinen erhöhen. Hierzu gehören z. B. die Tyrocidine, die Polymyxine, Polyen-Antibiotika, Alkalimetall-Ionophore wie Valinomycin und die Nonactine u. a.

3. Antibiotika, welche die Synthese wichtiger Zellbestandteile im Zellinnern hemmen, z. B. Azaserin und Diazoornorleucin, die in die Purinbiosynthese eingreifen; auch eine Reihe von Purin-Antibiotika wie Psicofuranin, Angustmycin und Cordycepin sind hier zu nennen.

4. Antibiotika, welche die Synthese der DNA und RNA hemmen. Rifamycine, Streptovaricine, Tolipomycin hemmen spezifisch die DNA-abhängige RNA-Polymerase. Groß ist die Zahl der Antibiotika, die mit der DNA-Matrize reagieren und dadurch die Ablesung der RNA- oder DNA-Polymerase stören oder hemmen, z. B. Actinomycine, Chromoglykoside, Anthracyclin-Antibiotika wie Rhodomycin, Cinerubine, Pyrromycine, Mitomycin, Porfiro-mycin u. a.

5. Antibiotika, welche die Proteinbiosynthese hemmen. Das Zusammenspiel von mRNA, tRNA mit den Ribosomen und den bei der Proteinbiosynthese beteiligten Enzymen kann durch Antibiotika an den verschiedensten Stellen gestört und gehemmt werden. Sehr viele, darunter auch in der Therapie benutzte Antibiotika greifen in diese komplizierten Vorgänge ein, z. B. Tetracycline, Makrolide, Chloramphenicol, Aminoglykoside wie Streptomycin u. a.

Zum Schluß wurde über einige in Hoechst durchgeführte Arbeiten über die Wirkungsweise des Moenomycins und

über die Anwendung von in-vitro-Systemen der Proteinbiosynthese auf Spezifitätsuntersuchungen von Tetracyclin-Derivaten und anderen Antibiotika berichtet. – Die Erkenntnisse über die Wirkung von Antibiotika auf lebenswichtige Vorgänge in der Zelle eröffnen neue Ausblicke für eine zukünftige Krebs- und Virustherapie.

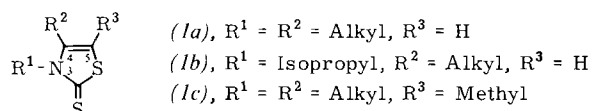
[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 9. Juli 1971 in Tübingen, und GDCh-Ortsverband Karlsruhe, am 15. Juli 1971] [VB 316]

### Reaktivität und Konformation in der heterocyclischen Reihe. Der „Getriebe-Effekt“

Von Jacques Metzger<sup>[\*]</sup>

Der Einfluß der Konformation auf die chemische Reaktivität und auf die NMR-Spektren wurde am Beispiel der Thiazol-4-in-2-thione beschrieben. Bei 3,4-Dialkyl-thiazol-4-in-2-thionen (1a), die aus  $\alpha$ -halogenierten Ketonen und N-Alkyl-dithiocarbamaten zugänglich sind, beobachtet man eine Entalkylierung am Stickstoff-Atom, wenn N-3 eine tert.-Butylgruppe und C-4 eine Methylgruppe oder einen größeren Alkylrest trägt.

Eine einfache Berechnung der van der Waalsschen Wechselwirkungsenergie nach der Methode von Westheimer erlaubt eine gute Korrelation zwischen dieser Energie und der anomal verlaufenden Reaktion.



Bei den 4-Alkyl-3-isopropyl-thiazol-4-in-2-thionen (1b) hängt die Form des NMR-Signals der Methylprotonen der Isopropylgruppe vom Substituenten an C-4 ab: Wenn R<sup>2</sup> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH bzw. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CH, beobachtet man bei Raumtemperatur ein scharfes Dublett, ein verbreitertes Dublett, ein nicht aufgelöstes breites Signal, zwei schlecht aufgelöste Dubletts und ein sehr

[\*] Prof. Dr. J. Schmidt-Thomé  
Farbwerke Hoechst AG  
623 Frankfurt (Main) 80

[\*] Prof. Dr. J. Metzger  
Département de Chimie Organique  
Université de Provence  
Marseille 13 (Frankreich)