

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% C₂H₆ und 2% C₂H₄ werden frei. Nach Abdestillieren von ca. 100 g Gemisch (Triäthylboran und Tetraäthyldiboroxid) vom Kp bis 42°C/14 Torr erhält man 83 g gelbe Flüssigkeit vom Kp = 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, ¹H-NMR-Spektrum) vom Kp = 73–74°C/0.09 Torr.

Eingegangen am 22. Juli 1971 [Z 479 b]

[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-Thome^[*]

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 Diazooxonorleucin, 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 Rodomycin, Cinerubine, Pyrromycine, Mitomycin, Porphomycin 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.

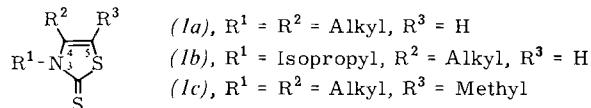
[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 9. Juli 1971 in Tübingen, und GDCh-Ortsverband Karlsruhe, am 15. Juli 1971] [VB 316]

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

Von Jacques Metzger^[*]

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 α-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 R² = H, CH₃, C₂H₅, (CH₃)₂CH bzw. (CH₃)₃CH, beobachtet man bei Raumtemperatur ein scharfes Dublett, ein verbreitertes Dublett, ein nicht aufgelöstes breites Signal, zwei schlecht aufgelöste Doublets und ein sehr

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

[*] Prof. Dr. J. Schmidt-Thome
Farwerke Hoechst AG
623 Frankfurt (Main) 80

scharfes Dublett. Diese Erscheinung lässt sich mit den berechneten relativen Energien der möglichen Konformationen des Moleküls einfach in Beziehung bringen.

Durch Einführung einer Methylgruppe an C-5 [Verbindung (1c)] wird das Verhältnis der Konformeren, die sich durch ihre Anordnung an N-3 unterscheiden, stark verändert. Eine solche indirekte konformativ Wechselwirkung nennen wir „Getriebe-Effekt“ („gear effect“). Allgemein ist dieser Effekt dann beteiligt, wenn das Verhältnis der sich in ihrer Anordnung am Atom „a“ unterscheidenden Konformeren durch die Substituenten am Atom „c“ – über das Atom „b“ hinweg – verändert wird. Dieser neue Effekt dürfte zum Verständnis mancher bis jetzt ungelösten Konformationsprobleme beitragen.

[GDCh-Ortsverband Hamburg, am 11. Juni 1971] [VB 313]

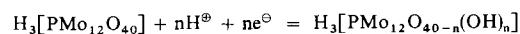
Polarographische Spurenanalyse anorganischer Stoffe in nichtwässrigen Lösungsmitteln (Beispiel: Phosphor und Silicium)

Von Friedel Pottkamp und Fritz Umland (Vortr.)^{*}

Phosphor und Silicium lassen sich in Form der Dodekamolybdatosäuren (kurz PMo und SiMo) mit Butylacetat selektiv extrahieren^[1]. Die Säuren sind nach Zugabe von äthanolischem LiCl-Lösung als Grundelektrolyt in der organischen Phase polarographisch aktiv. Man erhält im ppm-Bereich (ca. 10^{-4} mol/l) zwei Dreiergruppen polarographischer Wellen, die mit der Wechselstrompolarographie (AC-rapid) am besten aufgelöst werden; Lage in V gegen die Ag/AgCl-Elektrode in 1 N äthanolischer LiCl-Lösung: 1. –0.14, 2. –0.46, 3. –0.65, 4. –1.29, 5. –1.50, 6. –1.85.

Die Wechselstrom-Signale Nr. 1 und 2 entsprechen den auch in wässriger Lösung auftretenden H^+ -abhängigen

Wellen und können durch folgenden Reduktionsvorgang wiedergegeben werden:



mit $n=2$ und $n=4$. Die beiden isomeren Formen der Dodekamolybdatosäure unterscheiden sich beträchtlich in der Lage des Signals 1: α -SiMo: –0.13 V, β -SiMo: –0.30 V.

Der dem Signal 3 zugrundeliegende Elektrodenvorgang ist noch ungeklärt; mit Sicherheit handelt es sich nicht um die Reduktion einer Isopolymolybdänsäure, die die PMo-Signale in wässriger Lösung begleitet.

Bei der stärker negativen Dreiergruppe der Signale liegt bei hoher LiCl-Konzentration (ca. 4 mol/l) eine diffusionskontrollierte Welle (Signal Nr. 5) vor, die von zwei adsorptionskontrollierten Wellen flankiert wird. Diese verschwinden mit abnehmender LiCl- und zunehmender H^+ -Konzentration. Signal Nr. 5 geht mit abnehmender LiCl-Konzentration in einen kinetisch kontrollierten Grenzstrom über. Im Falle der PMo handelt es sich um eine katalytische H^+ -Reduktion, die genaue P-Bestimmungen im ppb-Bereich ($3\sigma = 2 \cdot 10^{-11}$ mol/ml) erlaubt.

Die katalytische H^+ -Entladung bei einem wesentlich positiveren Potential als die Entladung starker Säuren ähnelt der von Nürnberg^[2] beschriebenen, durch organische Ammonium-Ionen katalysierten H^+ -Entladung.

Zum Unterschied von den Ammonium-Depolarisatoren ist aber die durch PMo katalysierte H^+ -Reduktion nicht nur vom K_s -Wert, sondern auch noch von anderen Eigenschaften der Säure abhängig. So wird die katalytische Welle wohl mit PMo + Essigsäure, aber nicht mit PMo + Chloressigsäure erhalten.

Als Depolarisator muß deshalb ein als Oxonium-Ion vorliegendes komplexes Assoziat oder Solvat aus (reduzierter) PMo und Essigsäure angenommen werden.

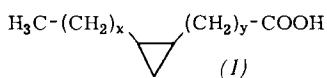
[GDCh-Ortsverband Bonn, am 22. Juni 1971] [VB 317]

[1] F. Umland u. G. Wünsch, Z. Anal. Chem. 225, 362 (1967).

[2] H. W. Nürnberg u. M. v. Stackelberg, J. Electroanal. Chem. 2, 350 (1961), (dort Zusammenfassung).

RUNDSCHEAUF

Über die Biosynthese von Cyclopropanringen berichtet zusammenfassend J. H. Law. Man kennt inzwischen u. a. natürlich vorkommende Fettsäuren (1), Aminosäuren, Terpene und Sterine mit Cyclopropanringen. Die CH_2 -Einheit, die mit einer $C=C$ -Doppelbindung den dreigliedrigen Ring schließt, stammt aus S-Adenosylmethionin.



Cyclopropan-Synthetase aus *Clostridium butyricum* katalysiert die Biosynthese von Fettsäuren mit Cyclopropanringen; als gutes Substrat erwies sich ein Phosphatidyl-

äthanolamin. [Biosynthesis of Cyclopropane Rings. Accounts Chem. Res. 4, 199–203 (1971); 45 Zitate, 2 Tabellen, einige Formeln]

[Rd 401 –E]

Der vergleichenden Pharmakologie der Indolalkaloide und ihrer Derivate, die auf den Blutkreislauf des Gehirns und den Nervengewebsstoffwechsel wirken, ist eine Übersicht von M. Aurousseau gewidmet. Diese Verbindungen sind für die Therapie der ständig zunehmenden Zahl von Schädigungen der Gehirngefäße von erheblicher Bedeutung. Besprochen wurden folgende Verbindungsgruppen: Rau-