

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 Tetraäthylboroxid) vom K_p bis 42°C/14 Torr erhält man 83 g gelbe Flüssigkeit vom K_p = 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 K_p = 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^[*]

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.

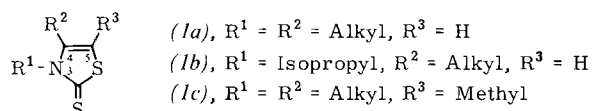
[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 9. Juli 1971 in Tübingen, und GDCh-Ortsverband Karlsruhe, am 15. Juli 1971] [VB 316]

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

Von Jacques Metzger^[*]

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 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)