

nur Indochrom bildet, konnte weder in der Natur gefunden noch durch Mutation erzeugt werden. Bei der Mutation geht entweder allein die Fähigkeit zur Bildung von Indochrom verloren, oder man findet nur Nachkommen, welche überhaupt keine Pigmente bilden. Die indochromfreie Mutante von *A. polychromogenes* unterscheidet sich demnach vom Wildstamm nur durch das Fehlen einer Ribosyl-Transferase.

Bei der Biosynthese von Indigoidin aus 2,6-Pyridindiol sollte 2,3,6-Pyridintriol das Folgeprodukt sein. Eine entsprechende Reaktion wurde kürzlich beim Abbau des 2,6-Pyridindiols bei *Arthrobacter oxydans* durch Identifizierung des 2,3,6-Pyridintriols als Zwischenprodukt^[25] und Isolierung der entsprechenden Monoxygenase nachgewiesen^[33]. Aus dem Pyridintriol entsteht wie bei der Autoxidation (1) („Nicotinblau I“)^[14]. Daneben entsteht, besonders in der späten stationären Wachstumsphase, ein zweites leicht lösliches Pigment („Nicotinblau II“). Letzteres bildet sich in vitro bei der Autoxidation von 2,3,6-Pyridintriol in Gegenwart von 2,6-Pyridindiol^[34, 4].

Eingegangen am 7. Februar 1972 [A 926]

- [1] R. Kuhn, M. P. Starr, D. A. Kuhn, H. Bauer u. H.-J. Knackmuss, Arch. Mikrobiol. 51, 71 (1965).
- [2] J. C. Ensign u. S. C. Rittenberg, Arch. Mikrobiol. 51, 384 (1965).
- [3] R. L. Gherardi, S. H. Richardson u. S. C. Rittenberg, J. Biol. Chem. 240, 3669 (1965).
- [4] M. Gloger u. K. Decker, Arch. Mikrobiol. 65, 98 (1969).
- [5] M. P. Starr, G. Cosens u. H.-J. Knackmuss, Appl. Microbiol. 14, 870 (1966).

- [6] H.-J. Knackmuss, G. Cosens u. M. P. Starr, Eur. J. Biochem. 10, 90 (1969).
- [7] G. Cosens, H.-J. Knackmuss u. M. P. Starr, unveröffentlicht.
- [8] E. M. Chamot u. G. Thiry, Bot. Gaz. 30, 378 (1900).
- [9] M. P. Starr, H.-J. Knackmuss u. G. Cosens, Arch. Mikrobiol. 59, 287 (1967).
- [10] R. Kudernatsch, Monatsh. Chem. 18, 613 (1897); O. V. Schickh, A. Binz u. A. Schulz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 69, 2593 (1936).
- [11] R. Kuhn, H. Bauer u. H.-J. Knackmuss, Chem. Ber. 98, 2139 (1965).
- [12] J. H. Boyer u. S. Kurger, J. Amer. Chem. Soc. 79, 3552 (1957).
- [13] R. R. Holmes, J. Conrady, J. Guthrie u. R. McKay, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2400 (1954).
- [14] H. Ost, J. Prakt. Chem. 27, 257 (1883).
- [15] O. Kruber u. L. Rappaport, Chem. Ber. 81, 483 (1948).
- [16] W. J. Sell u. T. H. Easterfield, J. Chem. Soc. 63, 1035 (1893); s. a. W. J. Sell u. H. Jackson, ibid. 75, 507 (1899).
- [17] N. L. Weinberg u. E. A. Brown, J. Org. Chem. 31, 4054 (1966).
- [18] Z. B. Papanastassiou, A. McMillan, V. J. Czebotar u. T. J. Bardos, J. Amer. Chem. Soc. 81, 6056 (1959).
- [19] H.-J. Knackmuss, unveröffentlicht.
- [20] H.-J. Knackmuss, J. Heterocycl. Chem. 7, 733 (1970).
- [21] H.-J. Knackmuss, Chem. Ber. 101, 1148 (1968).
- [22] J. A. Moore u. F. J. Marascia, J. Amer. Chem. Soc. 81, 6049 (1959).
- [23] D. E. Ames, R. E. Bowman u. T. F. Grey, J. Chem. Soc. 1953, 3008.
- [24] H.-J. Knackmuss, Chem. Ber. 101, 2679 (1968).
- [25] P. E. Holmes, S. C. Rittenberg u. H.-J. Knackmuss, J. Biol. Chem., im Druck.
- [26] H. Claessen, Zentralbl. Bakteriol. I. Abt. Orig. 7, 13 (1890).
- [27] H.-J. Knackmuss u. J. Briaire, Liebigs Ann. Chem. 736, 68 (1970).
- [28] M. P. Mertes, J. Zielinski u. C. Pillar, J. Med. Chem. 10, 320 (1967).
- [29] H.-J. Knackmuss, Chem. Ber. 100, 2537 (1967).
- [30] H.-J. Knackmuss, unveröffentlicht.
- [31] C. A. Westby, Dissertation, University of California 1965.
- [32] H.-J. Knackmuss, unveröffentlicht.
- [33] P. E. Holmes u. S. C. Rittenberg, J. Biol. Chem., im Druck.
- [34] H.-J. Knackmuss u. W. Beckmann, noch unveröffentlicht.

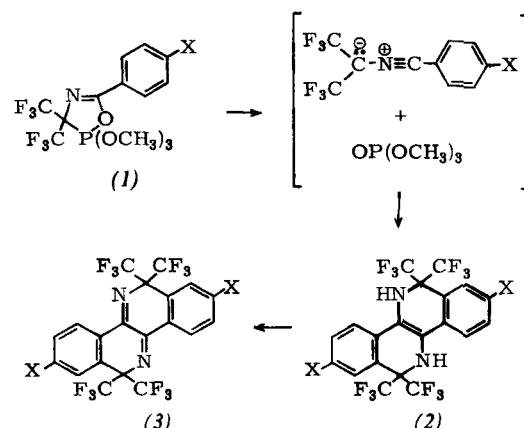
ZUSCHRIFTEN

Ein neuer Typ der Dimerisierung von Nitril-yliden^{[***][1]}

Von Klaus Burger, Kurt Einhellig und Georg Süß^[*] sowie Alfred Gieren^[**]

Über Cycloadditionen^[2] der durch Thermolyse oder Photolyse aus 4,5-Dihydro-1,3,5 λ^5 -oxazaphospholen (1)^[***] erzeugten Nitril-ylide haben wir vor kurzem berichtet. Bei der Thermolyse von (1) in wasserfreiem Xylol bei 140°C ohne Dipolarophil bilden sich unter Cycloeliminierung von Phosphorsäureester Dimere (2). Diese sind leicht oxidierbar und ergeben mit Quecksilber(II)-

acetat in ausgezeichneten Ausbeuten 6,6,12,12-Tetrakis(trifluormethyl)-6,12-dihydro-dibenzo[*c,h*][1,5]naphthyridine (3). Die Photolyse von (1) in Benzol führt in geringeren Ausbeuten direkt zu (3). IR-, NMR-, UV- und Massenspektren für (3) liegen vor; die Entscheidung über die Struktur gelang durch Röntgen-Strukturanalyse^[3].



[*] Priv.-Doz. Dr. K. Burger, Dipl.-Chem. K. Einhellig und cand. chem. G. Süß
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität 8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Dr. A. Gieren
Max-Planck-Institut für Biochemie,
Abteilung Strukturforschung I
8033 Martinsried bei München, Am Klopferspitz

[***] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt.

[****] Früher 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(v)ole genannt.

Tabelle 1. Eigenschaften von (3) und (4).

Verb.	X	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR [cm ⁻¹] [d]
(3a)	H	45[a] 90[b]	157	1628, 1600
(3b)	CH ₃	36[a] 93[b]	227	1630, 1600
(3c)	OCH ₃	30[a] 80[b]	212–213	1620, 1600
(4a)	H	90[c]	176	1600, 1538
(4b)	CH ₃	95[c]	207	1610, 1535

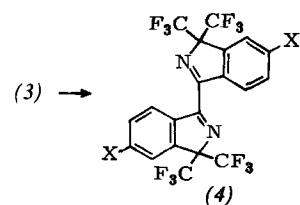
[a] Ausbeute bezogen auf (1).

[b] Ausbeute bezogen auf (2).

[c] Ausbeute bezogen auf (3).

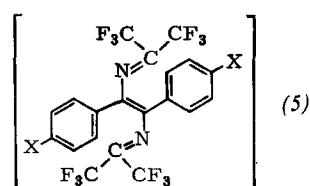
[d] Aufnahmen in KBr mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord.

(3) kann in sehr guten Ausbeuten durch Erhitzen in methanolischer KOH im Einschlußrohr auf 120–130°C in 1,1,1',1'-Tetrakis(trifluormethyl)-3,3'-bi(1H-isoindole) (4) übergeführt werden. Die Zerfalls muster von (3a) und (4a) sowie (3b) und (4b) im Massenspektrum unterscheiden sich kaum; die längstwellige Elektronenbande erscheint praktisch an derselben Stelle (IR-Spektren s. Tabelle 1). Eine Röntgen-Strukturanalyse von (4) führte zur Aufklärung der Struktur^[4].



Bisher sind als Dimerisierungsprodukte von Nitril-yliden Dihydropyrazine, die leicht in Pyrazine übergeführt werden können^[5,6], 1,3-Diazabicyclo[3.1.0]hex-3-ene^[6,7], Imidazole^[6–8] und Pyrimidine^[7] beschrieben worden.

Da Benzoylphenylcarben, das aus 4,5-Diphenyl-1,3,2λ⁵-dioxaphosphol durch Thermolyse erhalten wird, zu Dibenzoyl-stilben dimerisiert^[9], postulieren wir eine analoge Startreaktion zu (5). Das 2-Aza-hexatriensystem in (5) erfährt den thermisch erlaubten disrotatorischen Ringschluß mit anschließender [1.5]-sigmatroper H-Verschiebung^[10].



Die Reaktionssequenz wiederholt sich in der anderen Molekülhälfte. Das entstandene Endiamin (2) ist äußerst leicht oxidierbar, so daß (2) stets geringe Mengen an (3) enthält.

Die Umwandlung (3)→(4) ist lediglich eine Öffnung des Sechsring- und Bildung des Fünfringsystems; sie beweist die Struktur von (3).

Arbeitsvorschrift:

9.85 g (25 mmol) (1a) werden in 50 ml wasserfreiem Xylol 16 Std. auf 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden das Lösungsmittel und der entstandene Phosphorsäure-trimethylester im Vakuum abdestilliert. Die zurückbleibende gelbe Festsubstanz wird mit wenig kaltem Methanol dige-

riert, abfiltriert und in Methanol mit überschüssigem Quecksilber(II)-acetat 5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Es wird zur Trockne eingedampft und in wenig Chloroform aufgenommen; dabei bleibt der größte Teil des Quecksilber(I)-acetats ungelöst. Umkristallisation aus Methanol gibt 2.9 g (45%) (3a).

2.54 g (5 mmol) (3a) werden im Einschlußrohr in 200 ml Methanol und 5 ml konz. KOH 48 Std. auf 120–130°C erhitzt. Nach dem Abkühlen beginnt die Kristallisation, die durch Wasserzusatz vervollständigt wird. Ausbeute 2.3 g (90%) vom Fp = 176°C (Methanol).

Eingegangen am 11. Oktober 1972 [Z 751 a]

[1] Reaktionen mit 4,5-Dihydro-1,3,5λ⁵-oxazaphospholen, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: [2e].

[2] a) K. Burger u. J. Fehn, Angew. Chem. 83, 761, 762 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 728, 729 (1971); b) Tetrahedron Lett. 1972, 1263; c) Chem. Ber. 105, 3814 (1972); d) Angew. Chem. 84, 35 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 47 (1972); e) K. Burger, J. Fehn u. E. Müller, Chem. Ber., im Druck.

[3] A. Gieren, K. Burger u. K. Einhellig, Angew. Chem. 85, 171 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 2 (1973).

[4] A. Gieren, K. Burger u. K. Einhellig, Angew. Chem. 85, 170 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 2 (1973).

[5] H. Gotthardt, R. Huisgen u. H. O. Bayer, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4340 (1970).

[6] N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen u. H. Schmid, Helv. Chim. Acta 55, 748 (1972).

[7] A. Padwa, J. Smolanoff u. S. I. Wetmore, Jr., JCS Chem. Commun. 1972, 409.

[8] W. Steglich u. G. Höfle, Chem. Ber. 104, 3644 (1971).

[9] T. Mukaiyama u. T. Kumamoto, Bull. Chem. Soc. Jap. 39, 879 (1966); Chem. Abstr. 65, 7085h (1966).

[10] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

Röntgen-Strukturanalyse von 1,1,1',1'-Tetrakis(trifluormethyl)-3,3'-bi(1H-isoindol)

Von Alfred Gieren^[1] sowie Klaus Burger und Kurt Einhellig^[**]

Wir haben eine Röntgen-Strukturanalyse von 1,1,1',1'-Tetrakis(trifluormethyl)-3,3'-bi(1H-isoindol) (1) durchgeführt, um seine Struktur und seine Bildung aufzuklären. Die Analyse führte zur Auffindung einer neuartigen Dimerisierung von Nitril-yliden^[1].

Brauchbare Einkristalle wurden aus Methanol gewonnen. Raumgruppe Pbc_a; a = 16.55₀, b = 21.76₉, c = 10.64, Å; d_{exp} = 1.73, g · cm⁻³; 1 Molekül/asymm. Einheit (d_{ber} = 1.74₆ g · cm⁻³). Auf einem Siemens-Diffraktometer wurden mit Cu_{Kα}-Strahlung 3631 unabhängige Reflexe (695 nicht beobachtet, I ≤ 2σ_I; 9 ≤ 70°, 9/29-Abtastung, 5-Wert-Messung) gemessen.

Mit direkten Methoden^[2] wurden die Vorzeichen von 290 Strukturfaktoren bestimmt. In einer E-Fourier-Synthese waren alle Atomlagen (außer H) sichtbar. Die Feinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate, zunächst mit isotropen, dann anisotropen Temperaturfaktoren, wurde bis zu einem R-Wert von 10.2% durchgeführt.

[*] Dr. A. Gieren
Max-Planck-Institut für Biochemie,
Abteilung Strukturforschung I
8033 Martinsried bei München, Am Klopferspitz

[**] Priv.-Doz. Dr. K. Burger und Dipl.-Chem. K. Einhellig
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21