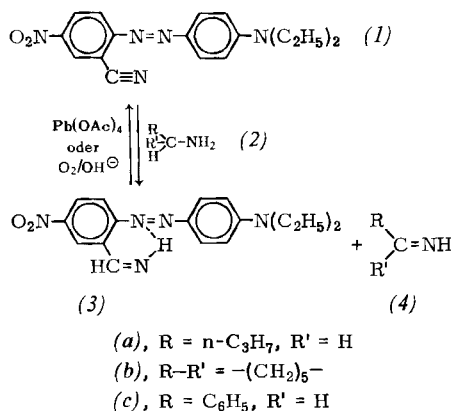


- Angew. Chem. / 85. Jahrg. 1973 / Nr. 5

Azofarbstoffes 4'-Diäthylamino-2-cyan-4-nitroazobenzol (1)<sup>[1]</sup> mit n-Butylamin (2a), Cyclohexylamin (2b) oder Benzylamin (2c) unter Rückfluß. Außer (1) eignen sich soweit bis jetzt bekannt auch 5-Nitroanthranilonitril (2-Amino-5-nitrobenzonitril) sowie dessen N,N-Dibenzoylderivat für diese Reaktion.



In guter Ausbeute entstehen aus (1) das orangerote Farbstoffimin (3) und die Imine (4a), (4b) bzw. (4c), die nach Hydrolyse als 2,4-Dinitrophenylhydrazone nachgewiesen wurden.

Die Struktur von (3) wurde IR (KBr)- und massenspektroskopisch<sup>[2]</sup> sowie durch Stephen-Reduktion<sup>[3]</sup> von (1) gesichert. Die Hydrolyse des dabei entstehenden Imoniumhexachlorostannats ergibt das Imin (3). Die Bande der CN-Streckfrequenz von (1) bei 2230 cm<sup>-1</sup> fehlt bei (3). Dafür treten im Bereich der N-H-Streckfrequenzen drei Banden bei 3450, 3300 und 3130 cm<sup>-1</sup> auf, die dem Einfluß von Wasserstoffbrücken zuzuschreiben sind<sup>[4]</sup>. Im IR-Spektrum (KBr) von (3) erscheint bei 1630 cm<sup>-1</sup> die Bande der C=N-Streckschwingung vor der Aromatenbande bei 1600 cm<sup>-1</sup> [in (1) und (3)]<sup>[5]</sup>. Die Lage dieser C=N-Bande ist für Aldimine mit NO<sub>2</sub>-substituiertem Phenylring typisch<sup>[6,7]</sup> und spricht für eine intramolekulare Wasserstoffbrücke<sup>[8]</sup>.

Im Massenspektrum von (3) sind neben dem Molekülion M<sup>+</sup> = 325 die Massen m/e = 149<sup>+</sup> (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und 148<sup>+</sup>

(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N) sehr intensiv, die den beiden Molekülhälften nach Abspaltung von N<sub>2</sub> entsprechen. Außerdem zerfällt 149<sup>+</sup> unter Abgabe von 28 Masseinheiten (HC<sup>+</sup>=NH). Damit sind alle wesentlichen Strukturelemente erkennbar.

Das Farbstoffimin (3) ist äußerst schwer verseifbar und reagiert mit Pb(OAc)<sub>4</sub><sup>[9]</sup> oder mit Luftsauerstoff<sup>[10]</sup> in alkalischer Lösung unter Rückbildung des Farbstoffs (1).

Untersuchungen über die Abhängigkeit der Reaktion von strukturellen Merkmalen der Moleküle sind im Gange. Es ist zu vermuten, daß der Einfluß der Nitrogruppe in (1) und die Ausbildung der Wasserstoffbrücke in (3) notwendige Voraussetzungen für die Reaktion sind.

#### Arbeitsvorschrift:

1 g (1)<sup>[1]</sup> ( $\lambda_{\max}$  = 537 nm,  $\epsilon$  = 4.3 · 10<sup>4</sup> in Acetonitril) wird in 40 ml wasserfreiem Benzylamin (2c) 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 20-proz. Salzsäure angesäuert, der Benzaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben, in das 2,4-Dinitrophenylhydrazon überführt und dieses mit einer authentischen Probe durch Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum (KBr) identifiziert. Das Imin (3) wird aus dem Rückstand durch Alkalisieren mit 4N Natronlauge ausgefällt; Fp = 295°C (Acetonitril),  $\lambda_{\max}$  = 420 nm,  $\epsilon$  = 1.0 · 10<sup>4</sup> in Acetonitril, Ausbeute: 65%.

Eingegangen am 11. Dezember 1972 [Z 761]

[1] Den Farbenfabriken Bayer AG danken wir für die Überlassung einer Probe.

[2] Herrn Prof. Dr. H. Budzikiewicz, Köln, danken wir für die Aufnahme der Spektren.

[3] T. L. Tolbert u. B. Houston, J. Org. Chem. 28, 695 (1963).

[4] G. B. B. M. Sutherland, Discuss. Faraday Soc. 9, 274 (1950).

[5] C. N. R. Rao, J. Ramadran u. A. Balasubramanian, Can. J. Chem. 39, 172 (1961).

[6] F. H. Suydam, Anal. Chem. 35, 193 (1963).

[7] J. Fabian, M. Legrand u. P. Poirer, Bull. Soc. Chim. France 1956, 1499.

[8] H. H. Freedman, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2900 (1961).

[9] K. N. Parameswaran u. O. M. Freedman, Chem. Ind. (London) 1965, 988.

[10] W. Brackman u. P. J. Smit, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 82, 757 (1963).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Präbiotische Evolution enzymähnlicher Systeme

Von Klaus Dose<sup>[\*]</sup>

Modellexperimente haben wahrscheinlich gemacht, daß die niedermolekularen Bausteine der ersten lebenden Systeme durch Einwirkung verschiedener Energieformen (elektrische Entladungen, solares UV-Licht, ionisierende Strahlungen, vulkanische Wärme) auf die Bestandteile der

primitiven Atmosphäre der primordialen Erde entstanden sind. Diese (sekundäre) Atmosphäre war vulkanischen Ursprungs und dürfte die Elemente C, H, O, N und S vor allem in Gestalt von CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>S enthalten haben. Die Zusammensetzung dieser Atmosphäre war also verschieden von der des H<sub>2</sub>- und He-reichen intergalaktischen Nebels, aus welchem sich vor fast 5 Milliarden Jahren unser Sonnensystem gebildet hat. Freier Sauerstoff entstand in der terrestrischen Atmosphäre erst in den letzten 3 Milliarden Jahren, nach dem Auftreten photosynthetisierender Organismen. Eine nennenswerte präbiotische (chemische) Evolution biologisch

[\*] Prof. Dr. K. Dose  
 Institut für Biochemie der Universität  
 65 Mainz, Postfach 606