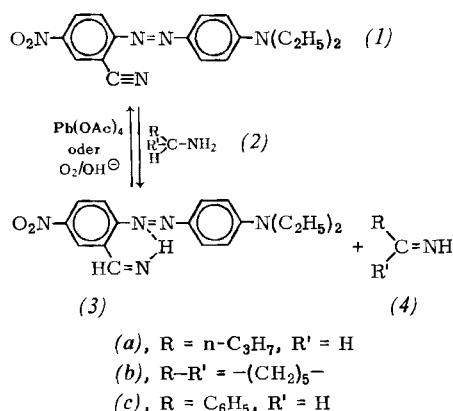


Azofarbstoffes 4'-Diäthylamino-2-cyan-4-nitroazobenzol (1)^[1] mit n-Butylamin (2a), Cyclohexylamin (2b) oder Benzylamin (2c) unter Rückfluß. Außer (1) eignen sich soweit bis jetzt bekannt auch 5-Nitroanthranilonitril (2-Amino-5-nitrobenzonitril) sowie dessen *N,N*-Dibenzoylderivat für diese Reaktion.



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^[2] sowie durch Stephen-Reduktion^[3] von (1) gesichert. Die Hydrolyse des dabei entstehenden Imoniumhexachlorostannats ergibt das Imin (3). Die Bande der CN-Streckfrequenz von (1) bei 2230 cm⁻¹ fehlt bei (3). Dafür treten im Bereich der N—H-Streckfrequenzen drei Banden bei 3450, 3300 und 3130 cm⁻¹ auf, die dem Einfluß von Wasserstoffbrücken zuzuschreiben sind^[4]. Im IR-Spektrum (KBr) von (3) erscheint bei 1630 cm⁻¹ die Bande der C=N-Streckschwingung vor der Aromatenbande bei 1600 cm⁻¹ [in (1) und (3)]^[5]. Die Lage dieser C=N-Bande ist für Aldimine mit NO₂-substituiertem Phenylring typisch^[6, 7] und spricht für eine intramolekulare Wasserstoffbrücke^[8].

Im Massenspektrum von (3) sind neben dem Molekülion $\text{M}^+ = 325$ die Massen $m/e = 149^+$ (C₇H₅H₂O₂) und 148⁺

(C₆H₁₄N) sehr intensiv, die den beiden Molekülhälften nach Abspaltung von N₂ entsprechen. Außerdem zerfällt 149⁺ unter Abgabe von 28 Masseneinheiten (HC⁺=NH). Damit sind alle wesentlichen Strukturelemente erkennbar.

Das Farbstoffimin (3) ist äußerst schwer verseifbar und reagiert mit Pb(OAc)₄^[9] oder mit Luftsauerstoff^[10] 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)^[1] ($\lambda_{\text{max}} = 537$ nm, $\epsilon = 4.3 \cdot 10^4$ 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-Dinitrophenylhydrazone 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), $\lambda_{\text{max}} = 420$ nm, $\epsilon = 1.0 \cdot 10^4$ 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. Ramadandran 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^[*]

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 CO₂, CO, CH₄, H₂O, N₂, NH₃ und H₂S enthalten haben. Die Zusammensetzung dieser Atmosphäre war also verschieden von der des H₂- 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

wichtiger Verbindungen in einer oxidierenden Atmosphäre ist nicht möglich.

Unter den Produkten, die bei der Einwirkung von Energie auf verschiedene simulierte primitive Atmosphären entstehen, dominieren im allgemeinen die α -Aminocarbonäuren. Man nimmt an, daß sie vor allem durch Hydrolyse der intermediär aus Aldehyden, HCN und NH_3 gebildeten α -Aminonitrile (als Racemate) entstehen. Mischungen von α -Aminocarbonäuren lassen sich durch mehrstündiges Erhitzen auf 100 bis 185°C zu proteinähnlichen Polymeren (Proteinoide) kondensieren. Diese Proteinoide zeigen eine positive Biuret-Reaktion und ergeben bei der Hydrolyse wieder Aminosäuren. Durch Proteasen sind sie jedoch nur teilweise abbaubar, da sie unphysiologische Vernetzungen enthalten. Bemerkenswert ist die Selektivität, mit der Aminosäuren unter bevorzugter Bildung bestimmter Strukturen (Pausidispersität hinsichtlich Molekельgröße und Ladungsverteilung) zu Proteinoiden

kondensiert werden können. Die Proteinoide zeigen verschiedene katalytische Eigenschaften. So wurden Proteinoide synthetisiert, welche die Decarboxylierung des Pyruvats oder des Oxalacetats beschleunigen. Auch die Katalyse von Hydrolysen (von Estern), reduktiven Aminierungen (von α -Ketosäuren), oxidativen Desaminierungen (von α -Aminosäuren) und peroxidatischen Reaktionen wurde beobachtet. Peroxidatische Wirkung [Oxidation eines (organischen) Substrates durch H_2O_2] zeigten Proteinoide, die mit Hämoglobin verknüpft wurden (Hämoproteinoide). Sie könnten einen ersten oxidativen Stoffwechsel (zu einer Zeit, als die Atmosphäre noch sauerstofffrei war) ermöglicht haben. Das hierfür erforderliche H_2O_2 könnte durch Einwirkung von UV-Licht oder ionisierender Strahlung auf die primitive Hydrosphäre ständig neu gebildet worden sein.

[GDCh-Ortsverband Saar, am 7. Juli 1972 in Saarbrücken]
[VB 357]

RUNDSCHEAUF

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Verwendung von Isotopen für kinetische Untersuchungen heterogen-katalytischer Prozesse ist das Thema einer Übersicht von *J. Happel*. Behandelt werden Arbeiten, die mit der Chemisorption, der eigentlichen Reaktion und der anschließenden Desorption in Zusammenhang stehen, d. h. Massentransport und Diffusionsvorgänge, die diesen Prozessen vorgeschaltet sind und ihnen folgen, bleiben außer Betracht. Zur Illustration der Resultate dienen die NH_3 -Synthese, die SO_2 -Oxidation, die Oxidation von CO zu CO_2 sowie Hydrierung und Dehydrierung von C_4 -Kohlenwasserstoffen. [Study of Kinetic Structure Using Marked Atoms. Catal. Rev. 6, 221–260 (1972); 100 Zitate]

[Rd 559 –G]

Mit den Mechanismen stufenweiser Elektrodenprozesse an Amalgamen befaßt sich eine Veröffentlichung von *V. V. Losev*. Sie gibt eine vollständige kinetische Analyse der anodischen Auflösung und der kathodischen Abscheidung von Metallen, die mehrwertige Ionen bilden, so daß die Ladungsübertragung ein stufenweiser Vorgang ist und Zwischenstufen geringerer Wertigkeit auftreten. Experimentelle Schwierigkeiten, die bei festen Metallelektroden vorkommen, lassen sich beim Arbeiten mit Amalgamen weitgehend vermeiden, weshalb diese im Mittelpunkt der Betrachtung stehen [Mechanisms of Stepwise Electrode Processes on Amalgams. Mod. Aspects Electrochem. 7, 314–398 (1972); 179 Zitate]

[Rd 556 –G]

Die Belastung des Rheins mit organischen, besonders petrochemischen Schadstoffen besprechen zusammenfassend *W. Kölle, H. Ruf und L. Stieglitz*. Der pauschalen Erfassung der Verschmutzung mit organischen Schadstoffen dient der O_2 -Bedarf, bezogen auf 1 mg organisch gebundenen Kohlenstoff. Auch die UV-Extinktion erfaßt Substanzen, die einen hohen Anteil der Gesamtverschmutzung ausmachen. Eine pauschale Analysenmethode zur Unterscheidung zwischen Substanzen petrochemischer Herkunft und biogener Verschmutzung ist die Radiokohlenstoffdatierung. Die fossilen petrochemischen Substanzen besitzen praktisch keine ^{14}C -Aktivität, biogene die derzeitige spezifische ihres Lebensraumes. Organische Spurenstoffe lassen sich durch Kombination von Massenspektrometrie und Gaschromatographie gut bestimmen. Von leicht extrahierbaren und verdampfbaren Verbindungen sind z. Z. ca. 100 identifiziert (Isomere nicht berücksichtigt!). Verfolgt wird auch die Anreicherung von Schadstoffen in der Nahrungskette (z. B. Plankton – Fische – fischfressende Vögel). Der Hg-Gehalt des Mannheimer Fisches liegt weit über der für menschlichen Genuß tolerierten Grenzkonzentration von 0.5 ppm. Die Fischlipoidfraktion enthält ca. 200 ppm organisch gebundenes Chlor. [Die Belastung des Rheins mit organischen Schadstoffen. Naturwissenschaften 59, 299 bis 305 (1972); 15 Zitate]

[Rd 594 –M]

Konformationsänderungen und thermodynamische Eigenschaften von Makromolekülen als Bestandteile ternärer Systeme beschreibt eine Übersicht von *A. V. Gevorkyan*. Der Autor faßt die bisherigen Veröffentlichungen über die Eigenschaften von Polymeren in binären Lösungsmittelgemischen zusammen und versucht, einige Unstimmigkeiten zwischen Theorie und Experiment zu deuten. Die Konformationsänderungen der Makromoleküle, insbesondere der Übergang von der Form des statistischen