

Schema 1. Biosynthese von Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan. Enzyme: a: 2-Keto-3-desoxy-D-arabinoheptonsäure-7-phosphat-Synthetase (E.C. 4.1.2.15), b: 5-Dehydrochinasäure-Synthetase, c: Chorismat-Mutase (E.C. 5.4.99.5), d: Prephenat-Dehydratase (E.C. 4.2.1.51), e: Prephenat-Dehydrogenase (E.C. 1.3.1.12).

bewirkt in gleicher Konzentration eine etwas geringere Aufhebung der Hemmung. Im Gemisch entfalten die beiden Aminosäuren eine verstärkte Wirkung. Mit Tryptophan wird auch ein zwar geringfügiger, aber deutlicher Effekt erzielt. Mit einem Gemisch aller drei Aminosäuren läßt sich die Wirkung von (1) vollständig aufheben. Mit anderen Aminosäuren (Histidin, Valin, Leucin) wurde keine Wirkung erzielt.

Wir fanden, daß (1) das Enzym 2-Keto-3-desoxy-D-arabinoheptonsäure-7-phosphat-Synthetase (E.C. 4.1.2.15, Test nach [5]) hemmt. Mit 10^{-2} M (1) beträgt die Hemmung 50%. Auch 5-Dehydrochinasäure-Synthetase (Test nach [6]) wird durch (1) gehemmt. Beide Hemmeffekte sind durch Zugabe von Co^{2+} aufhebbar.

Chorismat-Mutase (E.C. 5.4.99.5, Test nach [7]), Prephenat-Dehydrogenase (E.C. 1.3.1.12, Test nach [8]) und Prephenat-Dehydratase (E.C. 4.2.1.51, Test nach [7]) werden durch (1) nicht beeinflußt.

Eingegangen am 21. Januar 1974, ergänzt am 20. März 1974 [Z 12]

[1] D. D. Baird, R. P. Upchurch, W. B. Homesley u. J. E. Franz, Proc. Northcent. Weed Contr. Conf. Bd. 26, S. 64 (1971).

[2] E. G. Jaworski, J. Agr. Food Chem. 20, 1195 (1972).

[3] P. C. Crofts u. G. M. Kosolapoff, J. Amer. Chem. Soc. 75, 5738 (1953).

[4] F. J. Edward, DOS 2152826 (1972), Monsanto Co.

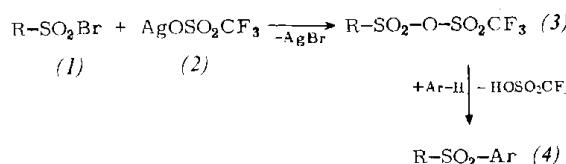
[5] D. B. Sprinson, P. R. Srinivasan u. M. Katagiri, Methods Enzymol. 5, 394 (1962).

Darstellung und Reaktionen von Trifluormethansulfonsäure-anhydriden^{[1][**]}

Von Franz Effenberger und Klaus Huthmacher^[*]

Herrn Professor Hellmut Bredereck zum 70. Geburtstag gewidmet

Im Rahmen von Untersuchungen über neue elektrophile Agentien haben wir über die Darstellung von Trifluormethansulfonsäure-carbonsäure-anhydriden und deren hohes Acylierungspotential berichtet^[2]. Es ist uns jetzt gelungen, aus Sulfonsäurebromiden (1) mit Silbertrifluormethansulfonat (2) die gemischten Anhydride (3) zu erhalten.



Als Reinsubstanzen sind die Anhydride (3) unbeständig, so daß keine exakten physikalischen Daten angegeben werden können. Ihre Struktur ist jedoch durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Umsetzungen mit Benzol-Derivaten zu Arylsulfonen (4) gesichert (Tabelle 1).

Tabelle 1. Darstellung von Trifluormethansulfonsäure-sulfonsäure-anhydriden (3) und Umsetzungen mit Arenen zu Sulfonen (4) [a].

Eingesetzte Verbindungen (1), R =	Ar-H	-sulfon	Erhaltene Verbindungen (4)	Ausb. [%]	Fp [°C] [b]
4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	Benzol	4-Nitrodiphenyl-		34	142-143
4-Cl-C ₆ H ₄ -	Benzol	4-Chlordiphenyl-		80	94
C ₆ H ₅ -	Benzol	Diphenyl-		90	126
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	Benzol	4-Methyldiphenyl-		98	126-127
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	p-Xylol	4-Tolyl-2,5-xylol-		98	108
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	Toluol	Ditolyl- [c]		100	
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	Chlorbenzoil	4-Chlor-4'-methyl diphenyl- [d]		80	123-124

[a] Die Anhydride (3) wurden aus (1) mit (2) in Nitromethan bei 0°C hergestellt und bei dieser Temperatur mit einem dreifachen Überschuß an Aren (Ar-H) umgesetzt. Die Ausbeuten wurden gaschromatographisch über Eichmessungen bestimmt. Die präparativen Ausbeuten (s. Arbeitsvorschrift) sind nur wenig niedriger.

[b] Die Schmelzpunkte der Sulfone (4) stimmen mit den Literaturangaben überein. Mischschmelzpunkte mit authentischen Verbindungen zeigen keine Depression.

[c] Isomerenverteilung: 2,4':3,4':4,4' = 42:5:53.

[d] Wir konnten keine Isomeren nachweisen.

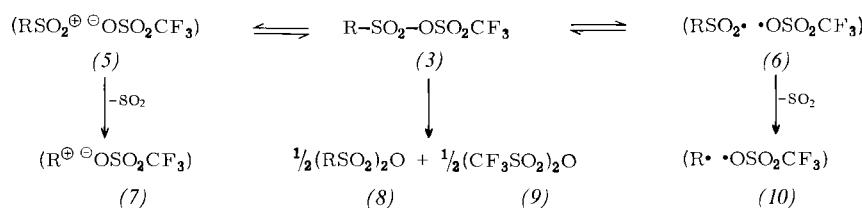
[*] Prof. Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. K. Huthmacher
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[6] D. B. Sprinson, P. R. Srinivasan u. J. Rothschild, Methods Enzymol. 5, 398 (1962).

[7] R. G. H. Cotton u. F. Gibson, Methods Enzymol. 17 A, 564 (1970).

[8] J. Dayan u. D. B. Sprinson, Methods Enzymol. 17 A, 562 (1970).



Das außerordentliche Sulfonylierungspotential der Anhydride (3) geht aus der Reaktion mit wenig reaktiven Arenen wie Chlorbenzol hervor, die noch bei 0°C mit hohen Ausbeuten sulfonyliert werden (s. Tabelle 1). Sulfonsäurehalogenide reagieren dagegen erst bei höherer Temperatur und Zugabe von Friedel-Crafts-Katalysatoren in guten Ausbeuten mit Arenen zu Sulfonen^[3].

Die Anhydride (3) sind thermolabil und setzen sich in Abwesenheit sulfonylierbarer Arene je nach Art des Restes R in unterschiedlicher Weise um.

Für R = Alkyl wird Heterolyse zu (5) und anschließende SO₂-Abspaltung zu (7) beobachtet, wobei die Zersetzung bei umso niedrigeren Temperaturen erfolgt, je stabiler die entstehenden Carbenium-Ionen sind. Radikale (10), die wahrscheinlich durch Homolyse über (6) und SO₂-Abspaltung gebildet werden, entstehen bevorzugt aus Polyalkyl- und Polyalkoxy-aren-sulfonsäure-Derivaten. Dismutierung zu (8) und (9) tritt bei den in Tabelle 1 angeführten Anhydriden (3) beim Erwärmen auf. Diese schon oberhalb 50°C eintretende Dismutierung ist auch der Grund dafür, daß die Anhydride (3) nicht über die weniger reaktiven Sulfonsäurechloride mit (2) darstellbar sind.

4-Methyl-diphenylsulfon (4), R = p-Tolyl, Ar = Phenyl

2.56 g (0.01 mol) (2) werden in 10 ml Nitromethan weitgehend gelöst und bei 0°C mit 2.35 g (0.01 mol) p-Toluolsulfonsäurebromid, gelöst in 10 ml Nitromethan, versetzt. Nach 30 min Rühren werden 2.34 g (0.03 mol) Benzol zugegeben. Man röhrt weitere 30 min bei 0°C, versetzt anschließend mit 20 ml Chloroform, trennt vom ausgefallenen Silberbromid ab und wäscht die organische Phase mit Sodalösung und Wasser. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert; Ausbeute 2.15 g (93%); Fp = 126–127°C (127–128°C^[4]), Misch-Fp = 127°C.

Eingegangen am 10. April 1974 [Z 22]

[1] Zur elektrophilen Aromaten-substitution, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: F. Effenberger, H. Klenk u. P. L. Reiter, Angew. Chem. 85, 819 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 775 (1973).

[2] F. Effenberger u. G. Epple, Angew. Chem. 84, 294 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 300 (1972).

[3] F. R. Jensen u. G. Goldman in G. A. Olah: Friedel-Crafts and Related Reactions. Wiley, New York 1964, Bd. 3, S. 1319ff.; dort weitere Literaturhinweise.

[4] W. R. Gaythwaite, J. Kenyon u. H. Phillips, J. Chem. Soc. 1928, 2283.

3H-3-Benzazonin und das 3-Benzazoninyl-Anion^[**]

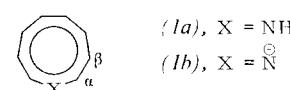
Von A. G. Anastassiou und E. Reichmanis^[†]

Auf dem Gebiet der nichtbenzoiden Aromaten wird normalerweise der direkte Vergleich eines gegebenen Moleküls mit

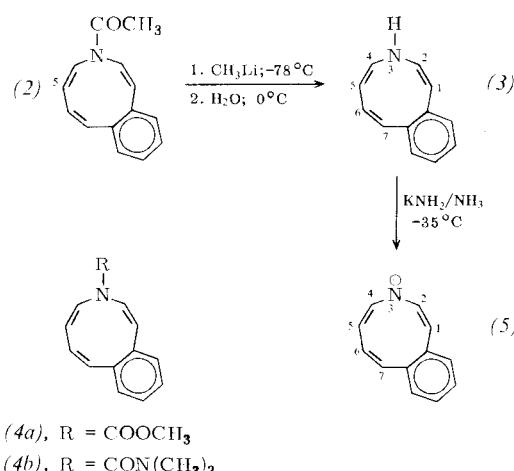
[†] Prof. Dr. A. G. Anastassiou und E. Reichmanis
Department of Chemistry, Syracuse University
Syracuse, New York 13210 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund unterstützt.

Benzol in bezug auf die Delokalisierung der π-Elektronen als verlässlicher, wenn auch anspruchsvoller Test auf den „aromatischen“ Charakter angesehen. Kürzlich zeigten wir^[1], daß von allen bekannten Heteroninen (1), X = Heteroatom, nur 1H-Azonin (1a)^[2] und die korrespondierende Base, das Azoninyl-Anion (1b)^[3], als „aromatisch“ eingestuft werden können; (1b) ist etwas „aromatischer“ als (1a). Wir berichten jetzt über das unerwartete Verhalten der Titelverbindungen.



3H-3-Benzazonin (3) stellten wir aus dem entsprechenden Acetamid (2)^[4] mit Methylolithium in THF bei -78°C und folgendes Eingießen in Wasser von 0°C dar. (3) wurde als luftempfindliches, blaßgelbes, viskoses Öl erhalten [λ_{\max} (Hexan) = 290 nm ($\epsilon \approx 2000$); ¹H-NMR (60 MHz; D₆-Aceton/D₂O): τ = 2.71 (4H, s), 3.55 (d, 1H⁷, J_{7,6} = 11.5 Hz), 3.90 (d, 1H⁶, J_{6,7} ≈ 11.5 Hz)^[5], 3.92 (d, 1H², J_{2,1} = 10.5 Hz), 4.37 (d, 1H⁴, J_{4,5} = 10.0 Hz), 4.72 (d, 1H¹, J_{1,2} = 10.5 Hz), 5.71 (d, 1H⁵, J_{5,4} = 10.0 Hz)^[5]; m/e = 169 (M⁺; 43%)]. Chemisch wurde die Struktur von (3) durch Überführung (mit Methylolithium und danach mit Methylchlorformiat) in das Methoxycarbonyl-Derivat (4a)^[4] (NMR, IR) bewiesen.



Nach der Lage der NMR-Signale, die von der Azonin-Gruppierung in (3) herrühren, ist das Molekül ausschließlich als Benzopolyen anzusehen. Es sei angemerkt, daß z. B. die NMR-Signale der α- (τ = 3.92, 4.37) und β-Protonen (τ = 4.72, 5.71) gegenüber den Signalen der entsprechenden Protonen von 1H-Azonin (1a) (τ = 2.93 für H² und 4.00 für H³) signifikant nach höherem Feld verschoben sind^[1, 3]. Während darüber hinaus die NMR-Signale von 1H-Azonin bei niedrigerem Feld als diejenigen ihrer N-substituierten Derivate liegen^[1], ist es bei (3) und seinen N-substituierten Derivaten (2), (4a) und (4b) umgekehrt. Für diesen Vergleich wurde das NMR-Signal von H⁵ herangezogen, d. h. das Signal des Protons, das durch die Benzoanellierung weniger als das andere beeinflußt werden sollte. Das Signal von H⁵ der Stammverbindung (3) zeigt