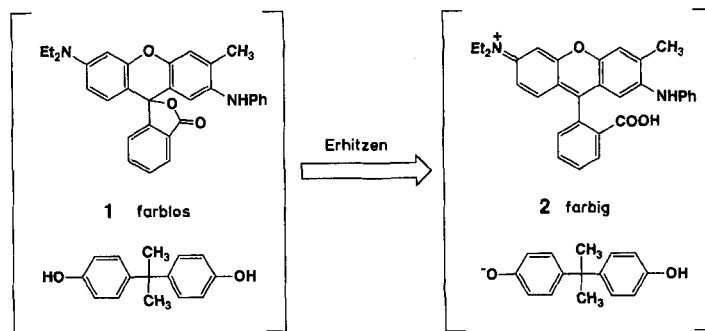


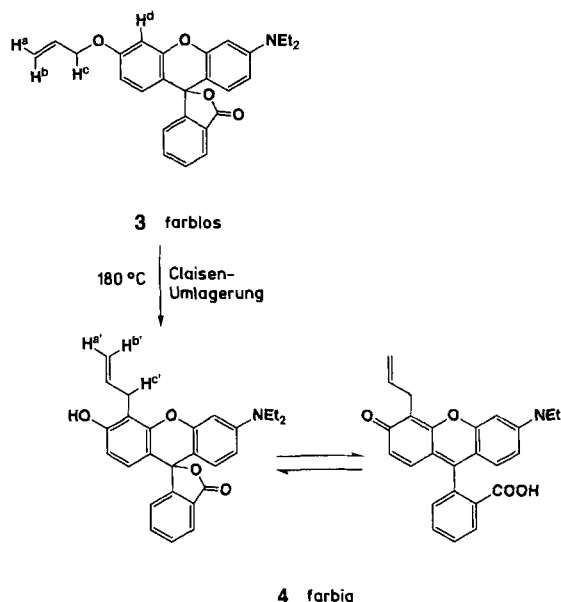
Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß durch die Diversität der Immunantwort – gegen das gleiche Antigen werden viele verschiedene Antikörper gebildet – Antikörper verfügbar werden, die eine bestimmte Reaktion mit unterschiedlichen Mechanismen katalysieren, wodurch ein besserer Einblick in die Natur der biologischen Katalyse gewonnen werden kann. Röntgenkristallographie sowie Klonierungs- und Sequenzierungsexperimente werden helfen, die Wirkungsweise dieses katalytischen Antikörpers weiter aufzuklären.

Eingegangen am 9. September 1991 [Z 4907]



Schema 1.

Strategie nutzt die Tatsache, daß man aus neutralen Allylarylethern durch Erhitzen über eine Claisen-Umlagerung^[2] acide Phenolverbindungen erhält. Die Phenolgruppen bewirken über eine intramolekulare Säure-Base-Reaktion die Öffnung des Lactonrings, wobei die Verbindung farbig wird (Schema 2).



Schema 2.

Rein thermisch erzeugbare Farbstoffe: Farbgebung durch sukzessive Claisen-Umlagerung und intramolekulare Säure-Base-Reaktion

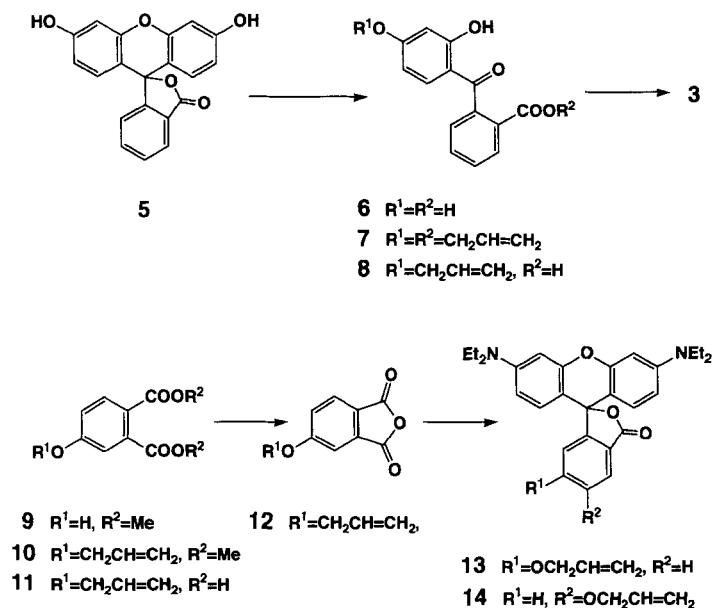
Von Masahiko Inoüye*, Kikuo Tsuchiya und Teijiro Kitao

Fluoran-Farbstoffe werden als druck- und temperatur-empfindliche Farbstoffe z.B. für kohlefreies Durchschlagpapier und Fax-Papier eingesetzt^[1]. Dabei tritt die Färbung durch Reaktion eines Farbstoffs mit Säuren, normalerweise Phenolverbindungen, beim Erwärmen ein (Schema 1). Die farblose Form ist folglich nur dann beständig, wenn jeglicher Kontakt mit Säuren vor der Wärmebehandlung vermieden wird. Dies bringt jedoch sehr häufig technische Probleme mit sich und macht die Anwendung organischer Medien wie Polymerfilmen unmöglich. Hier berichten wir über eine Klasse rein thermisch erzeugbarer Farbstoffe, die durch bloßes Erhitzen, ohne Zusatzkomponenten, färben. Unsere

Die neuartigen Farbstoffe 3, 13 und 14, die Allyloxy- sowie Aminogruppen enthalten, wurden in mehreren Stufen aus kommerziell erhältlichen Edukten dargestellt (Schema 3).

3, 13 und 14 absorbieren in verschiedenen Lösungsmitteln oberhalb 400 nm nicht (farblose Form), was auf das Vorliegen der Lactonform schließen läßt. Beim Erhitzen der Lösungen auf ca. 180 °C treten jedoch Absorptionen oberhalb 400 nm auf (Abb. 1 a). Die neuen Absorptionen resultieren von den Produkten der Claisen-Umlagerung, die wie folgt identifiziert wurden: Die ¹H-NMR-Spektren einer Lösung von 3 in [D₆]Dimethylsulfoxid ([D₆]DMSO) wurden bei ca. 180 °C als Funktion der Zeit aufgenommen. Hierbei traten im Bereich von $\delta = 3.0\text{--}5.8$ neue Resonanzen auf, die aufgrund ihrer Hochfeldverschiebung – im Vergleich zu den Signalen einer *o*-Allylgruppe – einer *c*-Allylgruppe zugeordnet wurden (Abb. 1 c). Im aromatischen Bereich wurde das Signal für H^d kleiner, ein Beweis dafür, daß die Claisen-Umlagerung an der in Schema 2 gezeigten Position stattfand. Darüber hinaus konnte säulenchromatographisch ein rotes Produkt 4 isoliert werden, dessen IR-Spektrum die für phe-

[*] Dr. M. Inoüye, Prof. Dr. T. Kitao
Department of Applied Chemistry
University of Osaka Prefecture
Sakai, Osaka 591 (Japan)
K. Tsuchiya
Special Compounds & Colorants Division
Dainippon Ink & Chemicals, Inc.
Suita, Osaka 564 (Japan)



Schema 3.

nolische OH-Gruppen charakteristische intensive Bande für die Streckschwingung bei $3300-3700\text{ cm}^{-1}$ aufweist.

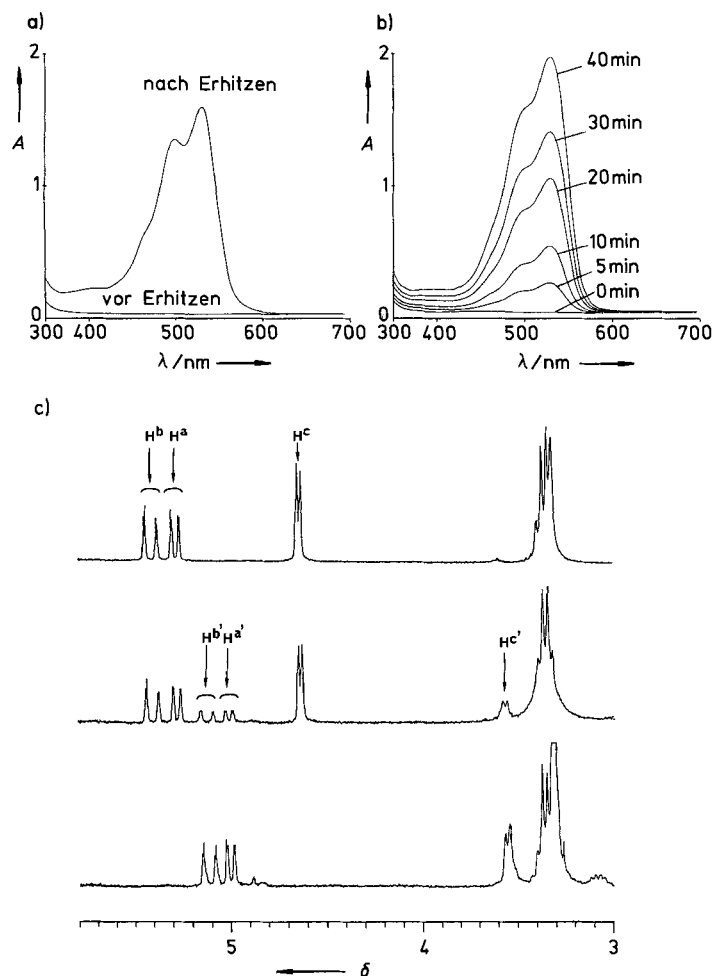


Abb. 1. Die UV/VIS-Spektren von **3** vor und nach Erhitzen a) in DMSO und b) im PMMA-Film. Die von **13** und **14** in DMSO aufgenommenen Spektren ähneln dem Spektrum von **3**. **3**: $\lambda_{\text{max}} = 530\text{ nm}$ ($\epsilon = 3400$), 500 nm ($\epsilon = 2900$); **13**: $\lambda_{\text{max}} = 565\text{ nm}$ ($\epsilon = 6500$); **14**: $\lambda_{\text{max}} = 563\text{ nm}$ ($\epsilon = 9700$). c) $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3** (270 MHz; $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) im Bereich $\delta = 3.0-5.8$ vor dem Erhitzen (oben) und nach vierstündigem Erhitzen (Mitte) sowie vom isolierten Produkt **4** (unten).

Dagegen ändern sich die Absorptionsspektren von **3** und auch von konventionellen säureempfindlichen Farbstoffen wie **1** (ein sogenanntes Einkomponenten-Schwarz) in DMSO nicht, selbst wenn ein hoher Überschuß der Phenolverbindung (intermolekulare Säure-Base-Reaktion) eingesetzt wird, da das stark polare Solvens als kompetitiver Protonenacceptor wirkt. Hier wird eine starke Säure, z.B. Trifluoressigsäure (CF_3COOH), benötigt, um eine Färbung zu erzielen.

Unsere Methode ermöglicht es, synthetische Harze als solvatisierendes Medium für die Farbstoffe zu verwenden. So lassen sich Filme aus Polymethylmethacrylat (PMMA; 50 Gew.-%) und **3** (50 Gew.-%) aus Toluol/THF(1:1)-Lösungen auf Glaträger aufbringen. Werden diese farblosen Filme erhitzt, ändern sich die Absorptionsspektren in der gleichen Weise wie die in Lösung aufgenommenen Spektren (Abb. 1b). Der gefärbte Film (rot) ist sehr stabil; auch an Luft verändert sich das Absorptionsspektrum innerhalb von sieben Monaten nicht.

Diese neuartigen, rein thermisch erzeugbaren Farbstoffe könnten neue Anwendungsmöglichkeiten bei der Informationsspeicherung und bei Temperaturfühlern eröffnen. Von großer Bedeutung für die Praxis wird daher das Design von Molekülen sein, die sich bereits bei niedrigeren Temperaturen verfärben, und/oder von Molekülen, deren farbige Form Licht einer anderen Wellenlänge absorbiert (Farbvariation).

Experimentelles

3: Eine Lösung von 20 mmol **5** und 400 mmol KOH in 30 mL Wasser wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 0°C gekühlt, mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Abdestillieren des Ethers und Umkristallisieren des Rohproduktes aus ca. 50 mL CH_2Cl_2 liefert **6** in 86% Ausbeute. Eine Suspension von 10 mmol **6**, 20 mmol Allylbromid und 20 mmol K_2CO_3 in 100 mL Aceton wird 6 h unter Rückfluß gehalten. Nach Entfernen des Solvens wird das Reaktionsgemisch in Wasser gelöst. Durch extraktive Aufarbeitung mit Ether und anschließende Säulenchromatographie (Silicagel; Hexan:Ethylacetat, 10:1) erhält man **7** (51%). Eine Lösung von 10 mmol **7** und 75 mmol KOH in 100 mL 95proz. Ethanol wird 2 h unter Rückfluß gehalten. Nach Entfernen des Solvens wird das Reaktionsgemisch in Wasser gelöst und mit 6 N HCl angesäuert. Die extraktive Aufarbeitung mit Ether liefert **8** (100%). Eine Suspension von 0.5 mmol **8**, 0.5 mmol *N,N*-Diethyl-*m*-aminophenol und 2.5 mmol $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ wird in 2.5 mL Xylol 6 h unter Rückfluß gehalten. Nach Entfernen des Solvens wird das Reaktionsgemisch mit wäßriger NaOH-Lösung auf pH 11 eingestellt. Extraktive Aufarbeitung mit Ether und anschließende Säulenchromatographie (Silicagel; Hexan:Ethylacetat, 4:1) ergibt **3** (49%); $\text{Fp} = 108-110^\circ\text{C}$; IR (KBr): $\nu = 2970, 1760, 1630, 1610, 1550, 1515, 1500, 1425, 1245, 1210, 1100\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.17$ (t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 6H), 3.36 (q, $J = 7.3\text{ Hz}$, 4H), 4.56 (ddd, $J = 1.2, 1.8, 5.5\text{ Hz}$, 2H), 5.31 (ddd, $J = 1.2, 3.0, 10.4\text{ Hz}$, 1H), 5.42 (ddd, $J = 1.8, 3.0, 17.1\text{ Hz}$, 1H), 6.04 (ddd, $J = 5.5, 10.4, 17.1\text{ Hz}$, 1H), 6.35 (dd, $J = 2.4, 8.5\text{ Hz}$, 1H), 6.45 (d, $J = 2.4\text{ Hz}$, 1H), 6.56 (d, $J = 8.5\text{ Hz}$, 1H), 6.59 (dd, $J = 2.4, 8.6\text{ Hz}$, 1H), 6.66 (d, $J = 8.6\text{ Hz}$, 1H), 6.76 (d, $J = 2.4\text{ Hz}$, 1H), 7.19 (d, $J = 6.1\text{ Hz}$, 1H), 7.59 (ddd, $J = 1.2, 6.1, 7.3\text{ Hz}$, 1H), 7.65 (dt, $J = 1.2, 7.3\text{ Hz}$, 1H), 8.01 (dd, $J = 1.2, 7.3\text{ Hz}$, 1H). **4**: $\text{Fp} = 138-141^\circ\text{C}$; IR (KBr): $\nu = 3400, 2970, 1755, 1640, 1590, 1520, 1450, 1430, 1400, 1350, 1280, 1215, 1125\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.19$ (t, $J = 6.7\text{ Hz}$, 6H), 3.39 (q, $J = 6.7\text{ Hz}$, 4H), 3.66 (d, $J = 6.1\text{ Hz}$, 2H), 5.10 (dd, $J = 1.8, 10.4\text{ Hz}$, 1H), 5.19 (ddd, $J = 1.2, 1.8, 17.1\text{ Hz}$, 1H), 5.96-6.10 (m, 1H), 6.40 (dd, $J = 1.2, 9.2\text{ Hz}$, 1H), 6.48 (d, $J = 1.2\text{ Hz}$, 1H), 6.52 (d, $J = 8.6\text{ Hz}$, 1H), 6.58 (d, $J = 8.6\text{ Hz}$, 1H), 6.67 (d, $J = 9.2\text{ Hz}$, 1H), 7.18 (dd, $J = 1.2, 6.1\text{ Hz}$, 1H), 7.55-7.66 (m, 2H), 8.04 (dd, $J = 1.2, 6.1\text{ Hz}$, 1H).

13/14: Bei 50°C wird eine Lösung von 100 mmol **9** in 150 mL Aceton zu einer Suspension von 120 mmol Allylbromid und 120 mmol K_2CO_3 in 150 mL Aceton getropft. Das Reaktionsgemisch wird 4 h erhitzt. Durch Filtration erhält man Dimethyl-4-allyloxyphthalat **10** in quantitativer Ausbeute. Eine Lösung von 17.7 mmol **10** und 40 mmol KOH in 50 mL Ethanol wird 2 h unter Rückfluß gehalten. Anschließend wird das Solvens entfernt, der Rückstand in Wasser gelöst, die wäßrige Lösung mit Ether extrahiert und mit 1 N HCl angesäuert (pH < 4). Extraktive Aufarbeitung mit Ether liefert **11** (99%). 4-Allyloxyphthalaldehyd **12** erhält man in 67% Ausbeute durch Dehydratisierung von **11** in Toluol in einer Dean-Stark-Apparatur. Eine Mischung von 1.0 mmol **12** und 6.0 mmol *N,N*-Diethyl-*m*-aminophenol wird 24 h auf ca. 140°C erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches und anschließender Säulenchromatographie (Silicagel; Ethylacetat) erhält man **13** (10%) und **14** (14%). **13**: $\text{Fp} = 83-87^\circ\text{C}$; IR (KBr): $\nu = 2960, 1750, 1610, 1540, 1515, 1425, 1330, 1260, 1215, 1115, 1100\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.17$ (t, $J = 7.3\text{ Hz}$,

12H), 3.36 (q, $J = 7.3$ Hz, 8H), 4.47 (dd, $J = 1.2, 5.5$ Hz, 2H), 5.25 (dd, $J = 1.2, 10.4$ Hz, 1H), 5.35 (dd, $J = 1.2, 17.1$ Hz, 1H), 5.89–6.02 (m, 1H), 6.34 (dd, $J = 2.4, 8.6$ Hz, 2H), 6.43 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 6.61 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.62 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 7.09 (dd, $J = 2.4, 8.6$ Hz, 1H), 7.88 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H). 14: Fp = 197–199 °C; IR (KBr): $\nu = 2960, 1750, 1610, 1540, 1515, 1485, 1425, 1350, 1330, 1305, 1270, 1230, 1200, 1120, 1070, 1010$ cm⁻¹; ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.17$ (t, $J = 7.3$ Hz, 12H), 3.35 (q, $J = 7.3$ Hz, 8H), 4.65 (ddd, $J = 1.2, 1.8, 5.5$ Hz, 1H), 5.35 (td, $J = 1.2, 10.4$ Hz, 1H), 5.48 (ddd, $J = 1.2, 1.8, 15.9$ Hz, 1H), 6.09 (ddd, $J = 5.5, 10.4, 15.9$ Hz, 1H), 6.33 (dd, $J = 2.4, 8.6$ Hz, 2H), 6.43 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 6.61 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.09 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.21 (dd, $J = 2.4, 8.6$ Hz, 1H), 7.42 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H). Auch alle anderen Verbindungen zeigten die aufgrund ihrer Struktur zu erwartenden Spektren (¹H- und ¹³C-NMR, IR) und ergaben korrekte Elementaranalysen.

Eingegangen am 9. September 1991 [Z 4905]

- [1] *Chemistry of Functional Dyes* (Hrsg.: Z. Yoshida, T. Kitao), Mita Press, Tokio, 1989; H. Zollinger, *Color Chemistry*, VCH, Weinheim, 1987, S. 301–303.
[2] D. S. Tarbell, *Organic Reactions* 1944, 2, 1–48; S. J. Rhoads, N. R. Raulins, *ibid.* 1975, 22, 1–252.

Molekulare Mechanismen der Reduktion von NO zu NH₂OH an Molybdän-Schwefel-Zentren**

Von Dieter Sellmann* und Bernd Seubert

Die enzymatische Umwandlung von NO₃⁻ in NH₃ wird durch verschiedene Metall-Oxidoreduktasen katalysiert^[1], von denen einige Nitrat-^[2] und Nitrit-Reduktasen^[3] näher charakterisiert werden konnten. Sicher nachgewiesen sind in diesen Enzymen Molybdän und Eisen in schwefeldominanten Koordinationssphären, in Nitrit-Reduktasen zusätzlich Eisen-Isobacteriochlorin- und Eisen-Häm-Gruppen^[4].

Für die 8e⁻-Reduktion von NO₃⁻ zu NH₃ werden zwar 2e⁻-Schritte über NO₂⁻, NO und NH₂OH postuliert, wobei diese Zwischenstufen als Liganden der Enzym-Metallzentren fungieren sollen, über den molekularen Ablauf der einzelnen Schritte ist bislang aber so gut wie nichts bekannt.

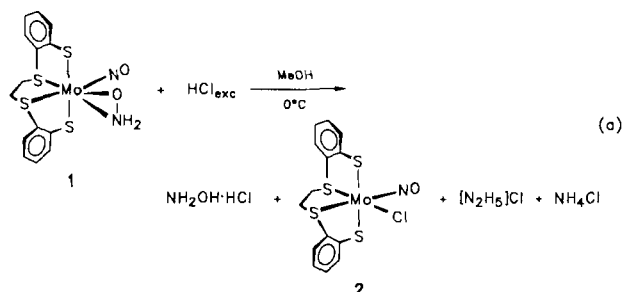
Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß sich NO-Liganden in Komplexen ML (M = Fe, Ru, Os; L = Aminligand) elektrochemisch bis zu NH₃ reduzieren lassen^[5], wofür eine Folge von 1e⁻-Übertragungsschritten diskutiert wird. Als Zwischenstufe der NO-Reduktion wurde auch NH₂OH nachgewiesen, Zwischenstufen mit komplexiertem NH₂OH ließen sich dabei jedoch nicht isolieren. Aus thermodynamischen Gründen kann außerdem als sicher gelten, daß bei der Umwandlung von NO₃⁻ in NH₃ die 3e⁻-3H⁺-Reduktion von NO zu NH₂OH ein Schlüsselschritt ist, weil bei diesem Schritt die Bildung des energetisch begünstigten N₂-Moleküls vermieden werden muß.

Um näheren Einblick in den enzymatischen Mechanismus zu gewinnen, benötigt man daher als Modellverbindungen Nitrosyl-Komplexe, die eine schrittweise Reduktion des NO-Liganden und die vollständige Charakterisierung aller Zwischenstufen ermöglichen. Es ist uns jetzt gelungen, mit dem [Mo(NO)(S₄')] -Komplexfragment (S₄'²⁻ = 2,2'-(Ethylenedithio)dibenzolthiolat) eine stufenweise und im Prinzip katalytische Reduktion von NO zu NH₂OH zu erzielen.

[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dr. B. Seubert
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, W-8520 Erlangen

[**] Übergangskomplexe mit Schwefelliganden, 83. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 82. Mitteilung: D. Sellmann, P. Lechner, F. Knoch, M. Moll, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

Wie kürzlich berichtet, läßt sich [Mo(NO)₂(S₄')] in einer 2e⁻-2H⁺-Reduktion in [Mo(η²-NH₂O)(NO)(S₄')] **1** umwandeln, wobei ein NO-Ligand ohne Beteiligung von Elektronen des Metalls zu einem η²-Hydroxylaminyl-Liganden hydriert wird^[6]. Diesen η²-NH₂O-Liganden konnten wir nunmehr nach Gleichung (a) auch unter Bildung des Mo^{III}-Komplexes [Mo(Cl)(NO)(S₄')] **2** freisetzen. Als Nebenprodukte entstehen [N₂H₅]Cl und NH₄Cl.



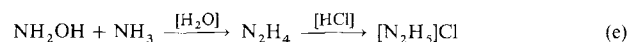
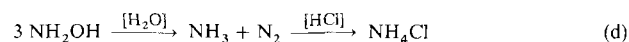
1 unterscheidet sich somit charakteristisch von den säurestabilen NH₂O-Komplexen ($x = 1, 2$), die sich durch Protonierung von NO-Komplexen bilden^[7].

Da **1** ein Mo^{II}-Zentrum^[6], **2** hingegen ein Mo^{III}-Zentrum enthält^[8], ist die NH₂OH-Bildung gemäß Gleichung (b) und (c) eine H⁺-gekoppelte 1e⁻-Reduktion des NH₂O-Liganden, wobei in diesem Fall das Elektron vom Mo-Zentrum stammt. (Bei der Ermittlung der Oxidationsstufen der Mo-Zentren werden NO als neutraler 3e⁻-Donor und der S₄'-Ligand als Dianion betrachtet. Die Zuordnung der Oxidationsstufen von Mo in **1**, **2** und [Mo(NO)₂(S₄')] **3** wird durch die ⁹⁵Mo-NMR-Verschiebungen gestützt^[6, 8].)



Für den Reaktionsmechanismus läßt sich als Primärschritt die Protonierung von **1** unter Bildung von [Mo(NH₂OH)(NO)(S₄')] diskutieren. Die anschließende 1e⁻-Übertragung und Abspaltung des NH₂OH-Liganden liefern das Komplexfragment [Mo(NO)(S₄')]⁺, das sich durch Cl⁻-Anlagerung unter Bildung von **2** stabilisiert. Auf die primäre Protonierung weist auch die Beobachtung hin, daß **1** mit den starken Säuren HBr und HI ebenso rasch, mit der schwächeren Säure HF jedoch nur sehr langsam und mit der schwachen Säure HCN überhaupt nicht mehr reagiert.

Die Bildung der Nebenprodukte NH₄Cl und [N₂H₅]Cl dürfte auf Folgereaktionen des freigesetzten NH₂OH gemäß Gleichung (d) bzw. (e) zurückzuführen sein^[9].



Die Identifizierung dieser Produkte erfolgte ¹⁴N-NMR-spektroskopisch sowie durch spezifische Farbreaktionen^[10]. Das nach Gleichung (a) erhaltene Reaktionsgemisch wurde zu diesem Zweck zur Trockne eingedunstet und mit D₂O extrahiert. Das ¹⁴N-NMR-Spektrum des D₂O-Extraktes (Abb. 1) zeigt, daß [NH₃OH]Cl das Hauptprodukt ist und [N₂H₅]Cl sowie NH₄Cl nur in geringen Mengen gebildet werden.

Die Reaktion nach Gleichung (a) ist somit der Schlußschritt bei der Reduktion eines NO-Liganden in **3** zu freiem