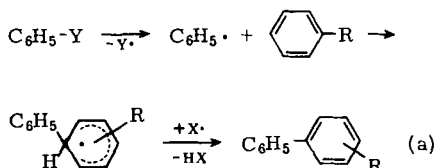


Radikalische Phenylierungen mit aromatischen Diazoverbindungen

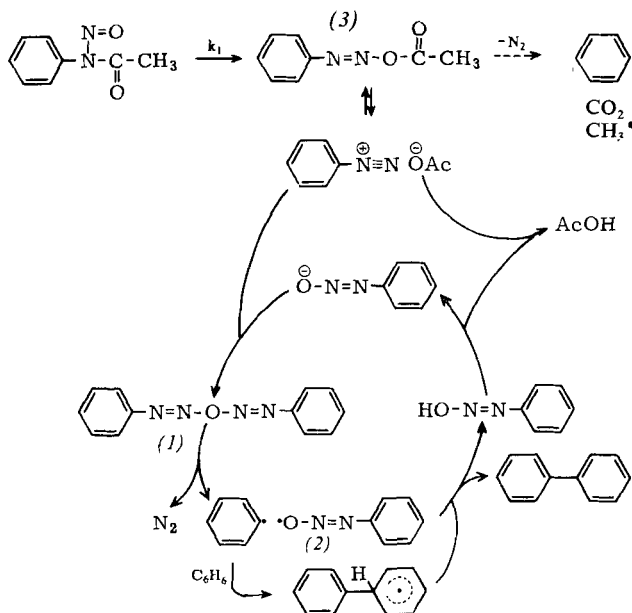
C. Rüchardt, München

Chemisches Kolloquium der Universität Heidelberg
am 28. Juni 1965

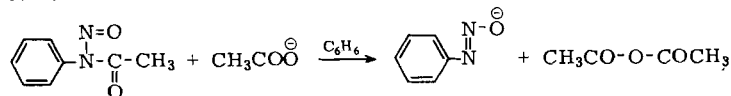
Radikalische aromatische Phenylierungen verlaufen nach Additions-Disproportionierungs-Mechanismen (a). Für Phenylierungen mit Dibenzoylperoxyd oder Phenylazotriphenylmethan ist die Natur von X• und Y• weitgehend geklärt,



nicht aber für solche mit aromatischen Diazoverbindungen. Die Annahme von Diazoxyhydroxyd (Gomberg-Reaktion) und Diazoacetat (N-Nitrosoacetanilid-Thermolyse) als Generator der Phenylradikale, und von Hydroxyl- bzw. Acetoxyradikalen als X• steht im Widerspruch zu verschiedenen experimentellen Ergebnissen [1].



Startreaktion



Die kinetische Untersuchung der Gomberg-Reaktion zeigte, daß die Geschwindigkeit der Stickstoff-Freisetzung proportional mit dem Quadrat der Diazoniumsalz-Konzentration ansteigt und beim pK_a des Diazoniumion-Diazotat-Gleichgewichtes am höchsten ist. Die Ergebnisse werden durch langsame Bildung von Diazoanhydriden (1) in der wäßrigen Phase und deren raschen Zerfall in der organischen Phase gedeutet. Im Einklang hiermit wird bei pH = 8,5 die Geschwindigkeit der Biphenylbildung aus Benzoldiazoniumchlorid durch Zusatz von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid stark beschleunigt. Auch die Ausbeute an p-Nitrobiphenyl steigt unter gleichen Bedingungen bei Zusatz von Benzoldiazoniumchlorid.

[1] C. Rüchardt, B. Freudenberg u. E. Merz: Organic Reaction Mechanisms. The Chemical Society, Special Publication Nr. 19, London 1965, S. 168.

Das fast völlige Ausbleiben der CO₂-Entwicklung bei der Thermolyse von N-Nitrosoacylaniliden, deren Acyloxy-Radikale ohne wesentliche Aktivierungsenergie decarboxylieren müßten (wie z. B. Phenylacetoxy-, Phenoxyacetoxy- oder Äthoxyacetoxy-Radikale) wird als Kriterium gegen den homolytischen Zerfall intermediär gebildeter Diazoester (3) gewertet.

Säureanhydride erhöhen die CO₂-Ausbeute bei der Nitrosoacetanilid-Zersetzung. Die Stickstoff-Freisetzung folgt in Benzol nur in sehr verdünnter Lösung (0,01 M) der ersten Ordnung, die Geschwindigkeit ist die der Diazoesterbildung. Die Stickstoffbildung wird durch Vinylmonomere (Acrylnitril, Styrol) gehemmt und hängt stark vom Lösungsmittel ab. In CCl₄ unterbleibt sie fast vollständig; auf Grund dieser Ergebnisse wurde für die Diazoester-Zersetzung die Bildung und der Zerfall von Diazoanhydriden im Zuge einer Kettenreaktion vorgeschlagen. Von sämtlichen Kettenschritten ist bekannt, daß sie in inerten Lösungsmitteln rasch ablaufen können. Die Diazotatradikale (2) ließen sich durch ihr ESR-Spektrum nachweisen und identifizieren; sie besitzen demnach, wie auf Grund der chemischen Ergebnisse erwartet, eine relativ hohe Lebensdauer.

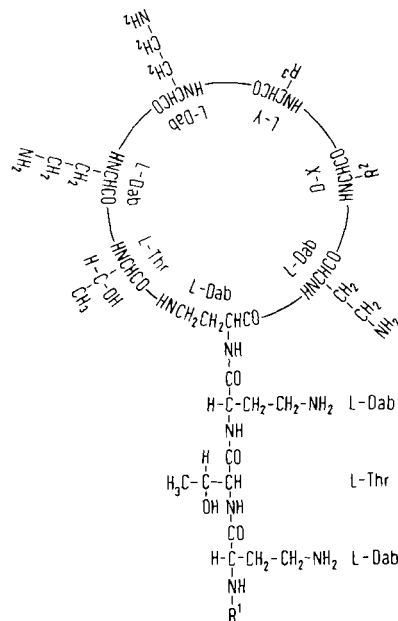
Aus N-Nitroso-p-chlorbenzanilid bildet sich in CCl₄ neben p-Chlorbenzoesäure-anhydrid und Benzoldiazoniumchlorid eine thermisch labile Verbindung, die auf Grund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften möglicherweise der erste isolierte Diazoester ist. [VB 949]

Die Chemie der Polymyxine

K. Vogler, Basel (Schweiz)

GDCh-Ortsverband Aachen, am 30. Juli 1965

Die Chemie der Polymyxine, einer Klasse von basischen Polypeptid-Antibiotika, begann 1954, als durch Gegenstromverteilung erstmals ein definierter Vertreter, das Polymyxin B₁, in reiner Form isoliert werden konnte (L. C. Craig). Partialhydrolyse mit Mineralsäuren führte zum Schluß, daß es sich um Cyclohepta- oder Cyclooctapeptide mit Seitenketten handelt, die α,γ-Diaminobuttersäure (Dab) enthalten (W. Hausmann).



Amidartige Verknüpfung der Seitenkette mit einer Fettsäure [(+)-6-Methyloctansäure (MOA) oder 6-Methylheptansäure (IOA)] verleiht diesen Antibiotika den Charakter von Invertseifen. Sie sind besonders gegen gramnegative Erreger wirksam. Schwierigkeiten machte die Aufklärung der Verknüpfung