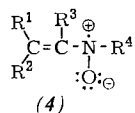
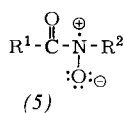


ungepaarten Elektrons zur Azomethingruppe also behindert ist. Für die Reste R^1 und R^3 sollte man dann aus sterischen Gründen eine Anordnung in anti-Stellung annehmen. Mit $R^3 = H$ wird eine syn-Anordnung von R^1 und R^3 an der Azomethingruppe möglich, und die Nitroxidgruppe mit dem Rest R^2 kann sich nahezu planar zur Azomethingruppe einstellen; das hat ein Anwachsen der Spindichte in der Azomethingruppe und eine Abnahme in der Nitroxidgruppe zur Folge.

In Nitroxid-Radikalen mit mesomeriefähigen Vinyl- oder Acylgruppen stehen nur die Kopplungskonstanten des Nitroxid-Stickstoffs (und der Phenylprotonen des benachbarten Phenylkerns) zu Vergleichen zur Verfügung. Wie man



R^1 bis R^4 = Aryl oder
 $R^1=R^3=R^4$ = Aryl, $R^2=CN$



R^1 = Aryl oder Methyl
 R^2 = Aryl

auf Grund der sterischen Verhältnisse erwarten kann, sind die Kopplungskonstanten der untersuchten Vinyl-nitroxid-Radikale (4) mit denen der Azomethin-nitroxid-Radikale (3a) und (3b), die der Acyl-nitroxid-Radikale (5) mit denen der Azomethin-nitroxid-Radikale (3c) vergleichbar.

[GDCh-Ortsverband Marburg, am 28. April 1967]

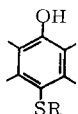
[VB 79]

[*] Doz. Dr. H.G. Aurich
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg/Lahn, Bahnhofstraße 7

Modellversuche zur oxidativen Phosphorylierung

Von Th. Wieland[*]

Die Umwandlung der freien Energie chemischer Reaktionen, hier der Oxidation gebundenen Wasserstoffs, in die „energiereiche“ Pyrophosphatbindung des Adenosintriphosphats (ATP) durch Synthese aus Adenosindiphosphat (ADP) und Orthophosphat (P) bildet den fundamentalen Vorgang des Lebens der Aerobier. Diese Umwandlung vollzieht sich auf noch unbekanntem Weg im engen Kontakt mit der „Atmungskette“, dem organisierten Enzymsystem der Mitochondrien, in dem das Pyridinium-nucleotid (NAD), Flavin-adenin-dinucleotid (FAD), (vermutlich) Ubichinone und Cytochrome Elektronen des Brennstoffs zum Sauerstoff leiten. Da man die oxidative Phosphorylierung durch SH-Blocker hemmen kann, muß das strukturierte System auch essentielle Thiolgruppen enthalten. Es wurden in mehreren Laboratorien Modellversuche zur oxidativen Umwandlung einer energiearmen Phosphorsäureesterbindung in eine energiereiche Phosphatbindung angestellt. So konnte man Hydrochinon-monophosphate oder S-Alkylthiophosphate durch Oxidation zu Phosphorylierungsmitteln machen. Eine oxidative Aktivierung des anorganischen Phosphats war dagegen im



Modellsystem bisher nicht gelungen. Mit E. Bäuerlein wurden zwei Verbindungsklassen gefunden, die eine oxidative Bindung und Aktivierung von Phosphat vermitteln: Monothiohydrochinon-S-alkyläther (1) oder Thiolactone (2) lassen bei der Oxidation mit Brom im wasserfreien Medium (z.B. in Pyridin) aus gleichzeitig anwesendem ADP und P mit 20 bis 30 % Ausbeute ATP entstehen.

Der Vorgang läßt sich, speziell mit der Verbindung (2), durch 2,4-Dinitrophenol hemmen. Anstelle des Thiolactons (2) können auch Thiazolidinone (3) eine oxidative Phosphorylierung vermitteln (H. Aquila).

Strukturen wie (2) und (3) kann man sich (mit größerem Ring) auch durch die Tertiärstruktur von Proteinen gebildet denken. Die Reaktion mit Thiolacton, für die ein plausibler Mechanismus formuliert werden kann, wäre an verschiedenen Stellen der Atmungskette denkbar, da das Thiolacton von allen oxidierenden Gliedern der Atmungskette (DPN, FAD, Chinone, oxidierte Cytochrome) unter gleichzeitiger Aktivierung von Phosphat oxidiert werden könnte.

[GDCh-Ortsverband Bonn, am 23. Mai 1967]

[VB 83]

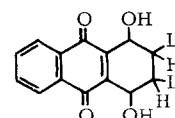
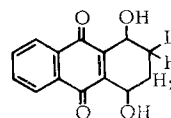
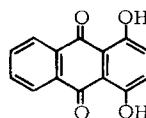
[*] Prof. Dr. Th. Wieland

Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 7-9

Photochemische Untersuchungen an Chinizarin

Von H. Labhart[*]

Die photochemische Umsetzung von Chinizarin (1) (2×10^{-5} molar in entgastem Hexan) wird durch die Gegenwart von Begleitsubstanzen (10^{-5} molar) oft stark beschleunigt. Besonders wirksam sind Benzophenon und einige Chinone.



Messungen der Quantenausbeute als Funktion der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes zeigten, daß der Primärschritt mit Benzophenon als Begleitsubstanz in der Anregung dieser Molekel besteht. Bekanntlich wird Benzophenon hauptsächlich über den Triplettzustand desaktiviert. Der weitere Verlauf der Reaktion geht aber nicht über eine Sensibilisierung des Triplettzustandes des Chinizarins, sondern es entstehen zunächst durch H-Abstraktion Lösungsmittel-Radikale $L^\bullet$, die ihrerseits mit Chinizarin zu den massenspektrometrisch identifizierten Photoprodukten reagieren. Das UV-Spektrum dieser Produkte ist außerordentlich ähnlich wie dasjenige von 2,3-Dihydrochinizarin. Mit großer Sicherheit entstehen die Verbindungen (2) und (3).

[GDCh-Ortsverband Berlin, am 8. Mai 1967]

[VB 86]

[*] Prof. Dr. H. Labhart

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

Zur Theorie der Ringöffnungsreaktionen

Von W. Kutzelnigg[*]

Aussagen über den Verlauf electrocyclischer Ringschluß- und Ringöffnungsreaktionen sind in vielen Fällen allein aufgrund von Symmetriebetrachtungen möglich. In Bezug auf die Ringöffnung des Cyclopropylkations, wie es nach nucleofuger Abtrennung eines Tosylatrestes aus einem Tosylcyclopropan entsteht, kann man aufgrund von Symmetrieüberlegungen nur schließen, daß sie disrotatorisch vor sich geht. Eine halbquantitative Diskussion (mit der von Hoffmann erweiterten Hückel-Methode) des Reaktionsweges, ausgehend vom Cyclopropylkation „in statu nascendi“, macht aber, im Einklang mit der Erfahrung, verständlich, daß von den zwei möglichen disrotatorischen Öffnungen eine bevorzugt sein muß, nämlich diejenige, bei der sich die ursprünglich zur Tosylatgruppe trans-ständigen Gruppen nach außen drehen.