

das bereits von L. H. Briggs⁸⁾ aus den Früchten dieser Pflanze isoliert wurde. Das Solanodin enthält als Aglykon Solasodin C₂₇H₄₉O₃N und dieselben Zucker wie α-Solanin (1 Mol Galaktose + 1 Mol Glucose + 1 Mol Rhamnose⁹⁾).

etwa 60 % eines Glykosids, C₄₅H₇₃O₁₀N, Fp ~ 310 °C Zers.

[α]_D²⁰ = -114° (Py), R_{AS} = 1.61,

das bei der Hydrolyse Solasodin + 1 Glucose + 2 Rhamnose liefert. Vermutlich ist diese Komponente identisch mit Solamargin, das L. H. Briggs⁹⁾ aus *Solanum marginatum* isoliert hat.

Es ist von Interesse, daß der Dualismus (~1:1) von α-Solanin und α-Chaconin in den Blättern der gewöhnlichen Kartoffel und in den Blättern von *S. chacoense* bei *S. aviculare* wiederkehrt, obwohl das zugrunde liegende Aglykon hier ein anderes ist.

Solanidin + 1 Galaktose + 1 Glucose + 1 Rhamnose (*S. tub. u. S. chac.*)

Solasodin + 1 Galaktose + 1 Glucose + 1 Rhamnose (*S. aviculare*)

Solanidin + 1 Glucose + 2 Rhamnose (*S. tub. u. S. chac.*)

Solasodin + 1 Glucose + 2 Rhamnose (*S. aviculare*).

Daß Solasenin und Solamargin dieselben Trisaccharide wie α-Solanin und α-Chaconin enthalten, ist möglich, aber noch nicht bewiesen.

Über die Isolierung der Solatriose wurde auf der Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Lugano am 6. Sept. 1953 berichtet. Die Auftrennung des Solanins in seine Komponenten und die Konstitutionsaufklärung der Solatriose waren Teile von Vorträgen, die am 25. März 1954 auf dem Symposium on Drug Resistance in Washington D. C. und am 29. Juni 1954 auf der Tagung der Nobelpreisträger in Lindau gehalten wurden.

Eingeg. am 20. September 1954 [Z 128]

Neue Bildungsweisen des Alanins

Von Prof. Dr. K. HEYNS, Dr. W. WALTER

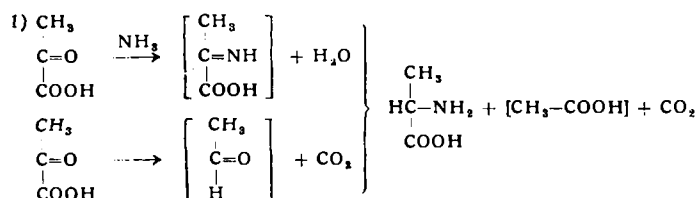
und Dipl.-Chem. W. STUMME

Organische Abteilung des Chemischen Staatsinstituts, Universität Hamburg

Eine Mitteilung von Th. Wieland und Mitarbeitern¹⁰⁾ über eine neue Bildungsweise des Alanins veranlaßt uns, einige Beobachtungen an ähnlichen Verbindungen bekanntzugeben. Die Umsetzung von Brenztraubensäure mit Ammoniumbromid bei 140 °C führt zur Bildung von Alanin. Die Umsetzung von Oxyaceton mit flüssigem Ammoniak liefert ein Reaktionsprodukt, das sich mit Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung zu Alanin oxydieren läßt.

Man ist geneigt, diese Reaktionen auf die Synthese von Knoop und Oesterlin¹¹⁾ zurückzuführen, die zeigen konnten, daß α-Ketosäuren unter hydrierenden Bedingungen mit Ammoniak in die entspr. Aminosäuren übergehen. Wie wir fanden¹²⁾, vermögen α-Ketosäuren mit Ammoniak oder Ammonium-Ionen unter geeigneten Bedingungen auch ohne Reduktionsmittel in die entspr. Aminosäuren überzugehen. Das notwendige Reduktionspotential wird dann durch den bei der Decarboxylierung eines Teiles der Ketosäure entstehenden Aldehyd geliefert, der dabei in die Carbonsäure übergeht; wir konnten z. B. bei der Umsetzung von α-Ketoglutaräure mit NH₄Cl unter den Reaktionsprodukten Bernsteinsäure nachweisen. Bei der Brenztraubensäure wird die Reaktion mit großer Wahrscheinlichkeit analog ablaufen.

Nachdem wir zeigen konnten, daß Ketosen von der Art der Fructose bei der Umsetzung mit Ammoniak u. a. Glucosamin liefern¹³⁾, untersuchten wir diesen Reaktionstyp an einfacheren Modellen und stellten fest, daß beim Oxyaceton aus der zunächst entstehenden Imino-Verbindung der Alaninaldehyd gebildet wird, der sich leicht zum Alanin oxydieren läßt. Dioxyaceton liefert analog Serin. Die Verwandtschaft der erörterten Reaktionen ist aus folgenden Formeln ersichtlich:



⁸⁾ R. C. Bell u. L. H. Briggs, J. Chem. Soc. [London] 1942, 1.

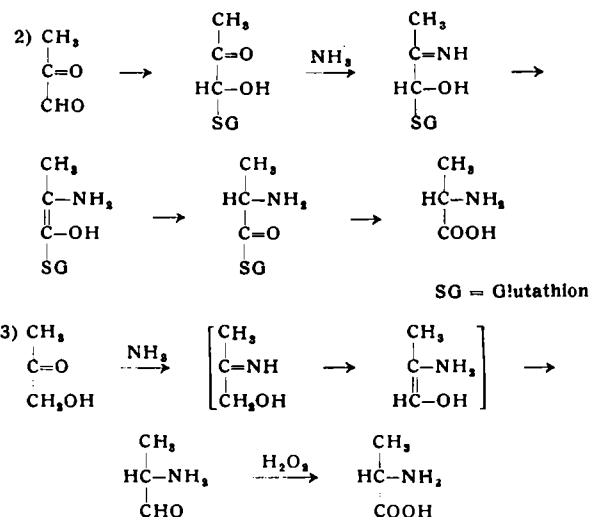
⁹⁾ L. H. Briggs, E. G. Brooker, W. E. Harvey u. A. L. Odell, J. Chem. Soc. [London] 1952, 3587.

¹⁰⁾ Th. Wieland, G. Pfeleiderer u. I. Franz, diese Ztschr. 66, 297 [1954].

¹¹⁾ F. Knoop u. H. Oesterlin, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 148, 294 [1925].

¹²⁾ K. Heyns u. W. Walter, Naturwiss. 40, 463 [1953].

¹³⁾ K. Heyns u. K. H. Meinecke, Chem. Ber. 86, 1453 [1953].



Beim Methylglyoxal (2) liegen die Verhältnisse besonders günstig, da bereits eine Verschiebung der Oxydationsstufen zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen zu einem stabilen Endprodukt führt, während bei (1) eine höhere, bei (3) eine niedere Oxydationsstufe an dem der Carbonyl-Gruppe benachbarten C-Atom vorliegt, was sich entsprechend auf die Endprodukte auswirkt.

Wir hatten aus diesem Grunde im Rahmen unserer Studien über diese Reaktion auch das Verhalten des Methylglyoxals bei der Umsetzung mit Ammoniak bzw. Ammonium-Ionen geprüft und festgestellt, daß Alanin sich papierchromatographisch nachweisen läßt, wenn man Methylglyoxal mit Ammoniumbromid 1 h auf 140 °C erhitzt.

Eingeg. am 5. Juli 1954 [Z 127]

Über die Stabilität des ungesättigten Kohlenstoff-Vierringes

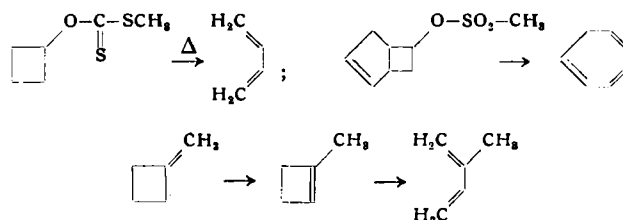
Von Dr. EMANUEL VOGEL

Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

Im Cyclobuten unterliegt die 3,4-Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung nach der Doppelbindungsregel von Staudinger-Schmidt einer beiderseitigen Schwächung durch das π-Elektronensystem der Doppelbindung. Die thermische Labilität des Ringes wird durch die Ringspannung und die energetisch ungünstige Konstellation der Wasserstoffatome (bzw. Substituenten) der beiden -CH₂-Gruppen in 3,4-Stellung noch erhöht.



Bisher liegen über die thermische Isomerisierung von ungesättigten Vierringverbindungen zu Butadien und dessen Derivaten keine Untersuchungen vor. Lediglich nach chemischen Umsetzungen sind an einigen Cyclobutan-Abkömmlingen derartige Isomerisierungen beobachtet worden. So erhielten J. D. Roberts und C. W. Sauer¹⁾ bei der Pyrolyse des Cyclobutyl-xanthogenates statt Cyclobuten reines Butadien. Analog entsteht aus dem Methylschwefelsäureester des Bicyclo(3,2,0)hepten-2-ol-6 unter Ringsprengung Cycloheptatrien²⁾. Ein weiteres Beispiel ist die partielle Isomerisierung des Methylcyclobutans zu Isopren unter den Reaktionsbedingungen der substituierenden Addition und Diensynthese mit Maleinsäureanhydrid³⁾.



Wahrscheinlich unterliegen die Ringöffnung und die sie einleitende chemische Reaktion einem gekoppelten Reaktionsmechanismus.

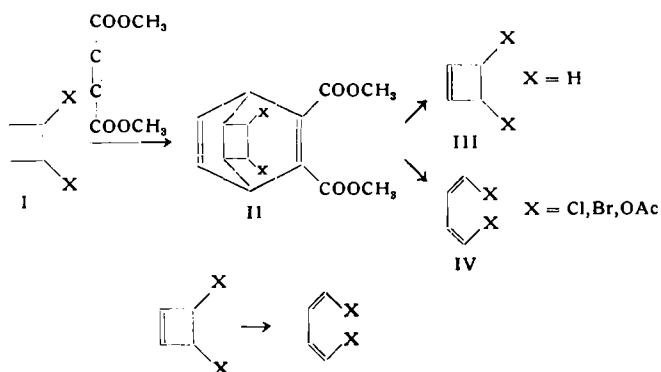
¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 71, 3925 [1949].

²⁾ H. L. Dryden, ebenda 76, 2841 [1954].

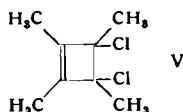
³⁾ K. Alder u. H. A. Dortmann, Chem. Ber. 85, 556 [1952].

Diese Mitteilung beschreibt die Synthese einiger substituierter Cyclobuten-Verbindungen und deren Isomerisierung zu Derivaten des Butadiens. Es wird gezeigt, daß die Stabilität des ungesättigten Vierrings durch elektronegative Substituenten in 3,4-Stellung stark herabgesetzt wird.

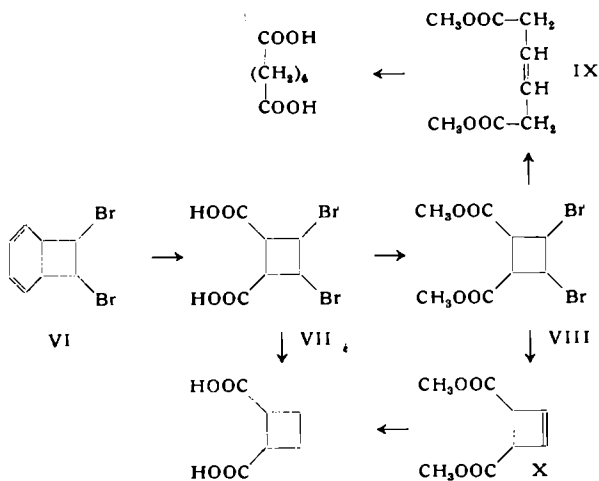
Anlaß der Untersuchung war die Beobachtung, daß bei der thermischen Spaltung der Dienaddukte vom Typ (II) nach Alder-Rickert bei X = H Cyclobuten⁴⁾ erhalten wird, während bei X = Cl, Br, OAc nur 1,4-substituierte Butadiene⁵⁾ isoliert werden konnten.



Cyclobuten-3,4-dihalogenide und 3,4-Diacetat sind daher, wenn überhaupt existenzfähig, instabiler als Cyclobuten selbst. In 3,4-Stellung substituierte Cyclobuten-Abkömmlinge waren außer einigen Fluor-Derivaten⁶⁾ und dem Dichlorid (V)⁷⁾ bisher unbekannt.



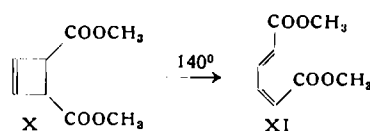
Für die Synthese derartiger Verbindungen erwiesen sich Derivate des Cyclooctatetraens als geeignetes Ausgangsmaterial. Es gelang, ausgehend vom Cyclooctatetraendibromid (VI), Cyclobuten-cis-3,4-dicarbonsäuredimethylester (X) und die entsprechende freie Säure zu synthetisieren:



Die kritische Reaktionsstufe, die Ausbildung der Vierringdoppelbindung, mußte bei möglichst niedriger Temperatur verlaufen, um nicht ein bereits umgelagertes Reaktionsprodukt zu erhalten. Nach mehrstündigem Erhitzen von 1,2-Dibromcyclobutan-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (VIII) mit Zinkstaub (verpuffert) in Äthanol konnte nur Dihydromuconsäureester (IX) isoliert werden⁸⁾. Mit Methanol als Lösungsmittel ließ sich jedoch (X) nach nur einstündigem Erhitzen in guter Ausbeute fassen. (X) ist nur im Hochvakuum unverändert destillierbar.

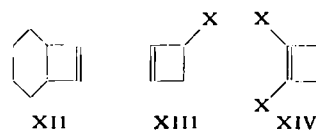
Die Isomerisierung von (X) zu Muconsäure-dimethylester gelingt nahezu quantitativ durch kurzes Erhitzen (2 min) im

Reagensglas auf 140 °C. Cyclobuten dagegen wird unterhalb 200 °C nicht merklich isomerisiert.



Interessanterweise entsteht aus (X) nur cis-trans-Muconsäuredimethylester (Fp. 75) (XI). Dieses dritte Isomere der lange bekannten trans-trans- und cis-cis-Muconsäure-dimethylester wurde von Linstead und Mitarbeitern⁹⁾ beschrieben. Ein Vergleich beider Präparate durch Mischschmelzpunkt und UV-Spektrum bewies ihre Identität. Auch die freie Cyclobuten-cis-3,4-dicarbonsäure konnte durch vorsichtige Hydrolyse des Esters gewonnen werden. Ihre Stabilität ist mit der des Esters vergleichbar. Der entspr. Alkohol wird noch untersucht.

Während -Cl-, -Br-, -OAc-, -COOH-, -COOCH₃ als elektronegative Substituenten in 3,4-Stellung die thermische Labilität des Cyclobutens stark erhöhen, deutet die Beständigkeit von Bicyclo(4,2,0)octen-7,8 (XII)¹⁰⁾ darauf hin, daß Alkyl-Gruppen den ungesättigten Vierring stabilisieren.



In 3,4- bzw. 3-Stellung allein geeignet substituierte Cyclobuten-Verbindungen sind andererseits auch deswegen interessant, weil durch das Studium ihrer Reaktionen das Cyclobutadien-Problem einer Lösung näher gebracht werden könnte.

Von Cyclobuten-Abkömmlingen mit einem Substituenten in 3-Stellung (XIII) ist, soweit uns bekannt, nur das 3-Bromcyclobuten¹¹⁾, das jedoch nicht rein isoliert werden konnte, in der Literatur erwähnt. In 1,2-Stellung substituierte Cyclobuten-Derivate (XIV) sind dagegen mehrfach beschrieben. Isomerisationen zu 2,3-substituierten Butadienen wurden jedoch bei diesem Typ noch nicht beobachtet.

Das Studium von derartigen Vierringverbindungen ist in unsere gegenwärtige Untersuchung mit einbezogen.

Eingegangen am 18. September 1954 [Z 129]

Gasdichte Gummischläuche

Von Prof. Dr. W. THEILACKER

Institut für organische Chemie der T. H. Hannover

Bei der präparativen Darstellung von Kohlenstoff-Radikalen und anderen Sauerstoff-empfindlichen Substanzen in Stickstoff-Atmosphäre ist man, um die Apparatur für die einzelnen Operationen beweglich zu halten, meist gezwungen, Gummischläuche zu verwenden. Dabei macht man die Erfahrung, daß selbst dickwandiger Gummischlauch (sog. Druckschlauch) Gase diffundieren läßt. So enthält z. B. hochgereinigter Stickstoff, der ungefähr 1 m solchen Schlauches durchströmt hat, wieder etwas Sauerstoff, der sich durch Nebelbildung in der Phosphor-Pipette deutlich nachweisen läßt. Noch viel krasser tritt diese Diffusion bei der katalytischen Hydrierung in Erscheinung, wenn man dickwandigen Gummischlauch verwendet; die Wasserstoff-Verluste sind dadurch bei länger dauernden Hydrierungen schon so groß, daß sich die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs nicht mehr bestimmen läßt. Man hat diesen Mangel der Gummischläuche durch Imprägnieren, z. B. mit Paraffin, zu beheben versucht, doch ist dies für viele Fälle nur ein Notbehelf. Die Continental Gummi-Werke A.G. Hannover haben nun auf unseren Wunsch einen Spezialschlauch aus Butylkautschuk hergestellt, der praktisch diffusionsfest ist und sich für die oben genannten Zwecke in unserem Laboratorium seit längerer Zeit ausgezeichnet bewährt hat^{*}). Die gegenüber Gummischlauch etwas größere Neigung dieses Spezialschlauches zum Festkleben auf Glas fällt demgegenüber nicht ins Gewicht.

Eingeg. am 18. September 1954 [Z 130]

⁴⁾ A. C. Cope, A. C. Haven, F. L. Ramp u. E. R. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 [1952].

⁵⁾ R. Criegee, W. Hörauf u. W. D. Schellenberg, Chem. Ber. 86, 126 [1953].

⁶⁾ A. L. Henne u. R. P. Ruh, J. Amer. chem. Soc. 69, 279 [1947].

⁷⁾ J. W. Smirnow-Samkow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR. 83, 869 [1952].

⁸⁾ E. Vogel, vorgetr. auf der Nordwestdtsh. Chemiedoz.Tagung Berlin (vgl. diese Ztschr. 66, 306 [1954]).

⁹⁾ J. A. Elvidge, R. P. Linstead, P. Sims u. B. A. Orkin, J. Chem. Soc. [London] 1950, 2235.

¹⁰⁾ E. Vogel, diese Ztschr. 65, 346 [1953].

¹¹⁾ E. R. Buchman u. D. R. Howton, J. Amer. chem. Soc. 70, 3510 [1948].

^{*} Dir. Prof. Dipl.-Ing. A. Loges sind wir für sein Entgegenkommen sehr zu Dank verbunden. Der Schlauch kann unter der Bezeichnung „Butylschlauch Qual. ASY, innerer Durchmesser 6 mm, äußerer Durchmesser 14 mm“ von den Continental Gummi-Werken A.G. Hannover geliefert werden.