

Während man nach der Hypothese von Nyburg zwischen gewissen Kohlenstoff-Atomen benachbarter Molekülen Abstände von 3,1 Å hat, ergeben sich nach unserer Hypothese zwischen Kohlenstoff-Atomen benachbarter Molekülen Abstände, die nicht kleiner sind als 3,8 Å, wie es beim 1,4-cis-Polybutadien der Fall ist.

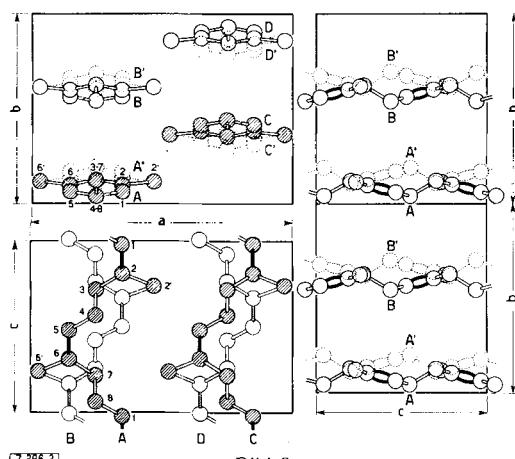


Bild 3

Projektion der Nyburgschen Struktur des 1,4-cis-Polyisoprens auf die Ebenen ab, bc, ac, gemäß unserer Interpretierung der statistischen Packung der längs der Achse b aufeinanderfolgenden Schichten von Ketten [Z 386]

Die Struktur analogie zwischen cis-Polybutadien und cis-Polyisopren erscheint auf diese Art bemerkenswert, sowohl was die Konfiguration der Kette als auch was die Raumpackung der Moleküle anbetrifft. Eingegangen am 13. September 1956 [Z 386]

1,8,15-Triazacyclo-heneicosan

Von Prof. Dr.-Ing. H. ZAHN und Dipl.-Chem. H. SPOOR

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

1,8,15-Triazacyclo-heneicosan (I), das Reduktionsprodukt des cyclischen Triamids der ϵ -Aminocapronsäure, erhielten wir wie folgt: Eingedampfter technischer Heißwasserextrakt von Polycaprolactam wurde durch Vakuumdestillation bei 130 °C/0,5 mm von der Hauptmenge Caprolactam befreit und der Rückstand (etwa 10 %) mit LiAlH₄ reduziert¹⁾. Aus dem Reduktionsprodukt entfernte man zunächst das Azacycloheptan und 1,8-Diazacyclotetradecan¹⁾ bei 120 °C/0,5 mm. Die neue Verbindung ging bei 140 °C/0,5 mm über. Nach nochmaliger Fraktionierung von I durch Kurzwegdestillation wurde die Mittelfaktion in einem kleinen Soxhlet mit Äther extrahiert und eine stark übersättigte Lösung gewonnen, aus der beim Stehen im Kühlschrank das Monohydrat von I mit dem Fp 42 °C ausfiel. Entzieht man dem Hydrat das Wasser in der Trockenpistole über KOH, dann bleibt das Triamin bei Zimmertemperatur flüssig, um erst beim Stehen an feuchter Luft wieder Wasser aufzunehmen und fest zu werden. Die Konstitution wurde durch potentiometrische Titration, Analyse, Molgewichtsbestimmung und Darstellung von Derivaten bewiesen, die wesentlichen Röntgenreflexe (Langperiode = 10,6 Å) bestimmt.

Derivate von I: Tripikrat (Fp 166 °C), Tris-(2,4-dinitrophenyl)-Verbindung (Fp 61 °C, Absorpt. max. 386 m μ , $\epsilon = 50000$), Tribenzoyl-Derivat (nicht krist.).

Aus dem Rückstand des Reduktionsproduktes (s. o.) wurde durch fraktionierte Molekulardestillation bei 140 °C/10⁻⁴ mm, Reinigung durch Entwickeln in einer Al₂O₃-Säule (mit Benzal-Äthanol) und Umkristallisieren aus Äther eine Substanz isoliert, bei der es sich um das Reduktionsprodukt des cyclischen Pentader Hexa-amids der ϵ -Aminocapronsäure handelt. Auch dieses cyclische Amin kristallisiert mit Wasser (Fp 46 °C). Die Röntgenreflexe wurden gemessen (Langperiode = 22,3 Å).

Die durch Reduktion der cyclischen Amide der ϵ -Aminocapronsäure entstandenen cyclischen Amine lassen sich am absteigenden Papierchromatogramm mit SBA²⁾ als Lösungsmittel weitgehend trennen. Am weitesten wandert das Monomere, dann folgen die höheren Glieder in der Reihefolge ihrer Ringgrößen. Di- und Trimeres trennen nur bei einer Laufzeit von mindestens 4 Tagen auf. Kennt man die Lage der Flecken, so kann man nach einer Methode ähnlich der von R. A. Boissonnas³⁾ zur Bestimmung

¹⁾ H. Zahn u. H. Spoor, Chem. Ber. 89, 1296 [1956].
²⁾ 75 Teile Sekundärbutanol, 15 Teile Ameisensäure, 10 Teile Wasser.
³⁾ Helv. chim. Acta 33, 1975 [1950].

von Aminosäuren angegebene, durch Kolorimetrie die einzelnen Komponenten eines Gemisches quantitativ bestimmen. Man bringt die ausgeschnittenen Papierstücke in ein Reagensglas, übergießt mit 5 ml Reagenslösung (5 g Ninhydrin + 0,5 g SnCl₂ in 500 ml Methylglycol + 250 ml 1n NaOH + 250 ml 2n Essigsäure), erhitzt 1 h im siedenden Wasserbad auf 100 °C, kühlt ab, verdünnt mit 5 ml Propanol-Wasser 1:1 und filtriert in die Meßküvetten. Das Absorptionsmaximum der roten Lösungen liegt bei etwa 390 m μ . Zur Bestimmung der Extinktion eignet sich besonders eine Schulter der Kurve zwischen 450 und 480 m μ . Die Vergleichslösungen gewinnt man durch Auftragen bekannter Mengen Vergleichssubstanz auf ein Chromatogramm und Fluorieren der Flecken wie oben. Die Fehlerbreite beträgt bei Verwendung von etwa 0,3 mg Substanz $\pm 10\%$.

Die cyclischen Oligamide eines Caprolactam-Polymerisates kann man somit bestimmen, indem man den eingedampften Heißwasserextrakt mit LiAlH₄ reduziert, eine Lösung bekannter Gesamtkonzentration des Reduktionsgemisches herstellt und chromatographisch wie beschrieben verfährt. Experimentelle Einzelheiten werden an anderer Stelle beschrieben.

Eingegangen am 17. August 1956 [Z 381]

N,N'-Diacetyl-histamin

Von Dr. H. A. STAAB

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
Heidelberg, Institut für Chemie

Bei der Acetylierung des Histamins mit Essigsäureanhydrid entsteht nur ein Monoacetyl-histamin, das die Acetyl-Gruppe in der Seitenkette trägt und das von H. Tabor und E. Mosettig¹⁾ als pharmakologisch unwirksames Umwandlungsprodukt des Histamins im tierischen Organismus aufgefunden wurde. Das N,N'-Diacetylhistamin (I), bei dem eine zweite Acetyl-Gruppe an ein N-Atom des Imidazol-Ringes gebunden ist, war bisher nicht bekannt. Für diese Verbindung war nach unseren Untersuchungen über reaktionsfähige N-Acyl-Derivate Stickstoff-haltiger Heterocyclen^{2,3)} zu erwarten, daß die Kern-Acetyl-Gruppe hydrolytisch und aminolytisch sehr leicht abgespalten wird.

Zur Synthese von I wurde das gut getrocknete Ag-Salz des Monoacetyl-histamins, das aus letzterem durch Umsetzung mit AgNO₃ in wäßrig-methanolischer Lösung erhalten worden war, 20 h bei Zimmertemperatur in getrocknetem Tetrahydrofuran mit der äquimolaren Menge Acetylchlorid geschüttelt. Aus trockenem Benzol wurden weiße Prismen vom Fp 113 °C erhalten. Das IR-Spektrum zeigt neben der normal gelegenen C=O-Bande der CH₃-CO-NH-Gruppierung ($\sim 1670 \text{ cm}^{-1}$) eine zweite C=O-Bande bei 1745 cm⁻¹, deren ungewöhnlich kurzwellige Lage nach unseren früheren Untersuchungen^{2,4)} allgemein für reaktionsfähige N-Acetyl-Verbindungen charakteristisch ist. In der Tat wird die Kern-Acetyl-Gruppe schon bei Zimmertemperatur durch Leitfähigkeitswasser außerordentlich schnell abgespalten. Die spektroskopisch ermittelte Halbwertszeit beträgt unter den genannten Bedingungen 95 ± 3 min. Die reaktionsfähige Acetyl-Gruppe von I läßt sich in wasserfreien Lösungsmitteln quantitativ auf NH₂-Gruppen und alkoholische OH-Gruppen übertragen.

Am isolierten Meerschweinchendarm bewirkt I nach Inkubation mit 10⁻⁴ m Cholin (in Tyrode-Lösung) noch in einer Verdünnung von 1:500000 Kontraktionen, die auf die Acetylierung von Cholin zu Acetylcholin zurückzuführen sind. — Im Gegensatz zu den früher von uns untersuchten reaktionsfähigen N-Acyl-Heterocyclen handelt es sich bei I um eine Verbindung, deren intermedialen Auftreten in der Natur möglich ist und deren Mitwirkung bei biologischen Transacetylierungen nicht ausgeschlossen erscheint⁵⁾. Eine Imidazol-acetylase, die Imidazol-Verbindungen in Gegenwart von Coenzym A und Phospho-transacetylase durch Acetylphosphat kern-acetyliert, wurde 1953 in Extrakten von Clostridium kluyveri nachgewiesen⁶⁾.

Über die Synthese verwandter Verbindungen und über die pharmakologischen Eigenschaften dieser Verbindungsgruppe wird an anderer Stelle berichtet.

Eingegangen am 1. September 1956 [Z 383]

¹⁾ H. Tabor u. E. Mosettig, J. biol. Chemistry 180, 703 [1949].
²⁾ H. A. Staab, Chem. Ber. 89, 1927 [1956].
³⁾ H. A. Staab, ebenda 89, 2088 [1956].
⁴⁾ Vgl. W. Otting, ebenda 89, 1940 [1956].
⁵⁾ Vgl. hierzu Th. Wieland u. G. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 580, 159 [1953].
⁶⁾ E. R. Stadtman u. F. H. White jr., J. Amer. chem. Soc. 75, 2022 [1953].