

Rieman⁴⁵), Osborn⁴⁶ und Abrahamczek⁴⁷) hingewiesen. Von R. Kunin⁴⁸) erscheint beinahe jährlich eine Zusammenfassung über jüngste Arbeiten mit Ionenaustauschern. Boyd⁴⁹), Bauman, Anderson und Wheaton⁵⁰), Juda, Marinsky und Rosenberg⁵¹), Schubert⁵²) sowie Thomas und Frysinger⁵³) veröffentlichten zusammenfassende Artikel in den Annual Reviews of Physical Chemistry. Das umfangreichste und

- ⁴⁵) W. Rieman III, Record Chem. Progr. 15, 85 [1954].
⁴⁶) G. Osborn, Analyst 78, 221 [1953].
⁴⁷) E. Abrahamczek, Mikrochim. Acta 1956, 651.
⁴⁸) R. Kunin, Analytic. Chem. 23, 45 [1951]; 24, 64 [1952]; R. Kunin u. F. X. McGarvey, Analytic. Chem. 26, 104 [1954]; Ind. Engng. Chem. 44, 79 [1952]; 45, 83 [1953]; R. Kunin, F. X. Garvey u. A. Farren, Analytic. Chem. 28, 729 [1956].
⁴⁹) G. E. Boyd, Ann. Rev. phys. Chem. 2, 309 [1951].
⁵⁰) W. C. Bauman, R. E. Anderson u. R. M. Wheaton, ebenda 3, 109 [1952].
⁵¹) W. Juda, J. A. Marinsky u. N. W. Rosenberg, ebenda 4, 373 [1953].
⁵²) J. Schubert, ebenda 5, 413 [1954].
⁵³) H. C. Thomas u. G. Frysinger, ebenda 7, 137 [1956].

für den Analytiker wichtigste Werk, annähernd 800 Literaturangaben enthaltend, ist das Buch von Olaf Samuelson⁵⁴). Noch einmal sollten auch die das ganze periodische System umfassenden Arbeiten über die Absorption der Metallchloro-Komplexe an Anionenaustauschern von K. A. Kraus erwähnt werden.

Die Vorbereitungen für diese zusammenfassende Darstellung wurden von der amerikanischen Atomenergiekommission unterstützt. Für viele Verbesserungsvorschläge und weitere Anregungen sei Prof. C. D. Coryell (MIT) und Prof. Dr. J. W. Irvine (MIT) sowie Dr. F. Helfferich, Carl. Tech., Pasadena, California, herzlichst gedankt.

Ein eingegangen am 30. Januar 1956 [A 784]

- ⁵⁴) O. Samuelson: Ion Exchangers in Analytical Chemistry, J. Wiley and Sons, New York 1953, Almqvist and Wiksel, Stockholm 1953.

Zuschriften

Neue Alkaloidglykoside in den Blättern von Solanum chacoense

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN
und Dr. IRMENTRAUT LÖW

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

Neben Solanin¹) und Chaconin²) enthalten die Blätter der genannten Wildkartoffel noch bedeutende Mengen leicht wasserlöslicher, durch verd. Ammoniak nicht fällbarer Glykoalkaloide, die sich wie Zwitterionen verhalten (Leptine). Diese lassen sich unter Abspaltung der sauren Komponenten in basische, durch verd. Ammoniak fällbare Alkaloidglykoside (Leptinine) überführen, an deren Aufbau Glucose und Rhamnose beteiligt sind. Das Aglykon (Leptinidin) kristallisiert in Prismen vom Fp

- ¹) R. Kuhn u. I. Löw, diese Ztschr. 66, 639 [1954].
²) R. Kuhn, I. Löw u. H. Trischmann, Chem. Ber. 88, 1690 [1955].

239–240 °C, $[\alpha]_D^{25} = -24^\circ$ (CHCl_3), fällt mit Digitonin und nimmt mit PtO_2 in Eisessig 1 Mol H_2 auf. Im Gegensatz zu allen bisher aus Solanum-Arten gewonnenen Aglykonen enthält Leptinidin nicht eine, sondern zwei Hydroxyl-Gruppen (gef. C 78,29, H 10,49, N 3,54) und gibt demgemäß eine Diacetyl-Verbindung: Stäbchen, Fp 193–197 °C, $[\alpha]_D^{25} = -36^\circ$ (CHCl_3) (gef. C 74,78, H 8,89, COCH_3 16,83). Nach Versuchen von B. Stürckow³) erklärt die Aktivität unserer Leptin-Präparate die Resistenz der Blätter von *S. chacoense* gegenüber dem Kartoffelkäfer bzw. dessen Larven *Leptinotarsa decemlineata* Say⁴).

Ein eingegangen am 15. März 1957 [Z 445]

- ³) Max-Planck-Institut für Züchtungsforschung, Rosenhof (Direktor Prof. Dr. E. Knapp), unveröffentl.
⁴) Daß der Gehalt an Solaninen und Chaconinen die Resistenz nicht erklärt, wurde bereits mitgeteilt von R. Kuhn u. I. Löw, Biochemistry of Nitrogen, Helsinki 1955, Suomalainen Tiedeakatemia, S. 488.

Versammlungsberichte

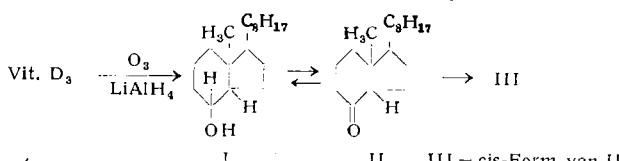
Symposium über Naturstoffe

25. Januar 1957 in Göttingen

Symposium über Naturstoffe, veranstaltet von den Organisch-Chemischen Instituten der Technischen Hochschulen Braunschweig und Hannover sowie der Universität Göttingen in Göttingen.

H. H. INHOFFEN, Braunschweig: Neuere Ergebnisse aus der Vitamin-D-Chemie.

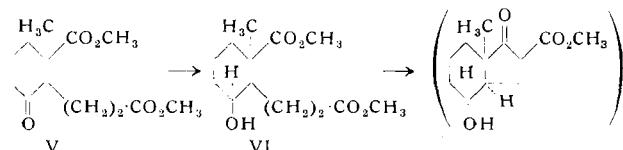
Es wurde eine Partialsynthese des Vitamins D_2 mitgeteilt¹). Die Versuche zu einer Totalsynthese des Vitamins D_3 können sich damit auf den Aufbau der trans-Hydrindan-Verbindungen I und II konzentrieren, die zunächst partialsynthetisch gewonnen wurden.



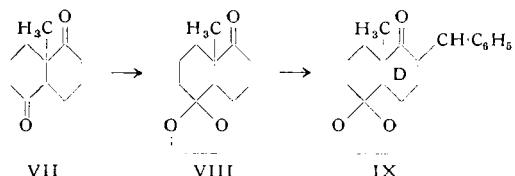
I entsteht aus Vitamin D_3 durch Ozonisierung und reduktive Ozonid-Spaltung. Schonende Chromsäure-Pyridin-Oxydation ergibt II, das bereits von Brockmann beschrieben war; II ließ sich wieder zu I reduzieren. Alkalische und saure Behandlung isomerisieren das trans-Keton II zum cis-Keton (III). Andererseits konnte II unter Erhalt der trans-Struktur in eine Wittig-Reaktion eingesetzt werden, wie aus der Bildung von IV hervorgeht, das sich in I zurückverwandeln ließ.

Der Keto-dicarbonsäure-ester V wurde zum Hydroxy-ester VI reduziert, der nunmehr für eine Dieckmann-Kondensation unter Erhalt der trans-Struktur geeignet erscheint.

¹) Vgl. Naturwissenschaften 44, 11 [1957].



Ein zweiter Weg zu einem C,D-System geht vom Decalin-dion-1,5 aus, das zum 9-Methyl-Derivat VII methyliert werden konnte, wie die Bildung einer Bis-benzylidene-Verbindung zeigt. Katalyse ergab ein Monoketal, dem die Struktur VIII zugeordnet werden kann. VIII lieferte ein Monobenzal-Derivat IX, das der Aufspaltung des 6-Rings D mit anschließender 5-Ringbildung unterworfen werden soll.



G. O. SCHENCK, Göttingen: Zur photosensibilisierten Autoxydation der Steroide, Darstellung von Steroid-hydroperoxyden mittels phototoxischer Photosensibilisatoren

Nachdem der Chemismus der photosensibilisierten Dien-Synthese mit O_2 aufgeklärt war (G. O. Schenck und Mitarb. seit 1948)²), wurden zusammen mit K. Gollnick und O. A. Neumüller ältere Versuche an einfach ungesättigten Steroiden wieder aufgenommen. Durch reaktionskinetische Untersuchungen wurden die Bedingungen gefunden, unter denen Cholesterin, Sitosterin-acetat, Stigmasterin-acetat, Pregnenolon u. a. glatt mit O_2 nach dem Prinzip der photosensibilisierten Hydroperoxyd-Synthese reagieren. Cholesterin liefert in 75 % Ausbeute das bisher unbekannte tert.

²) Vgl. diese Ztschr. 68, 163 [1956].

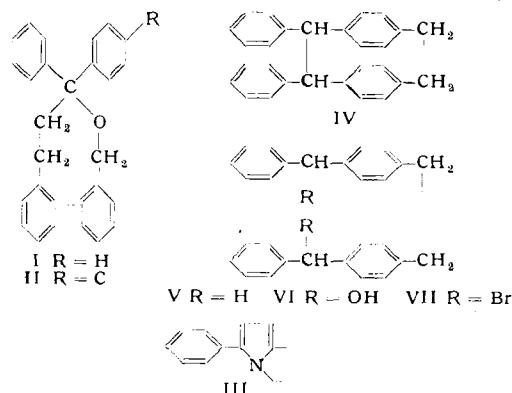
β -Hydroxy- Δ^6 -cholesten-5 α -hydroperoxyd. Ähnlich glatt entsteht das analoge, ebenfalls wohlkristallisierte Pregnenolon-5-hydroperoxyd.

Phototoxische Farbstoffe wie Hämatoporphyrin, Hypericin, Rose Bengal und cancerogene Kohlenwasserstoffe wie Benzpyren, Methylcholanthren und Steranthren können als Sensibilisatoren der O_2 -Übertragung wirken. Aus Δ^6 -Cholestenon-(3) wurde das Δ^4 -Cholestenon-(3)-hydroperoxyd-(6 β) erhalten, das nach Fieser und Mitarbeitern hochgradig cancerogen ist. Da die cancerogenen Kohlenwasserstoffe unter der Einwirkung ionisierender Strahlen die gleichen Anregungszustände wie bei optischer Anregung liefern können, besteht die Möglichkeit, daß sie auch in vivo eine Sensibilisierung gegenüber ionisierenden Strahlen bewirken.

H. MUSSO, Göttingen: Über Orceinfarbstoffe³).

H.-W. BERSCH, Braunschweig: Hetero- und Carboacylen durch Hofmann-Abbau.

Die Möglichkeit der Bildung sauerstoff-haltiger Heterocyclen beim Hofmann-Abbau wurde zur Synthese neuer Ringsysteme benutzt. So konnten die Neunringe I und II zu 50 bzw. 30% Ausbeute erhalten werden. — Die Entstehung eines stickstoff-haltigen Heterocyclus konnte beim γ -[5-Phenyl-pyrryl-(2)]-propyl-trimethylammoniumhydroxyd verwirklicht werden, das in III übergeht.

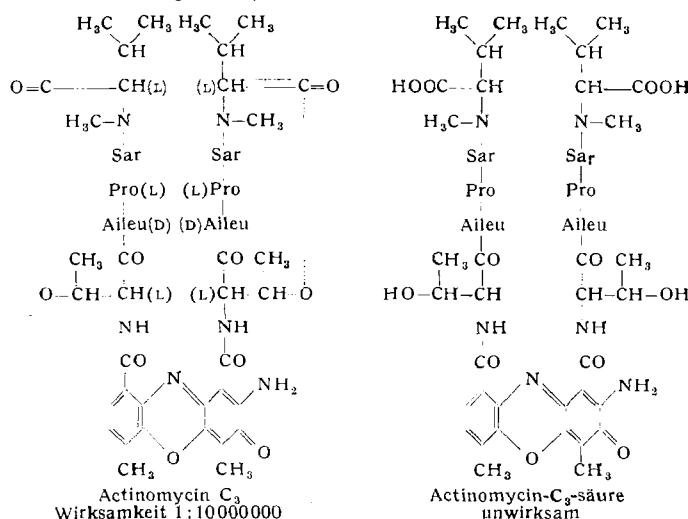


An Carboacylen konnte neu⁴) aus p-Benzyl-benzyltrimethylammoniumhydroxyd neben Kohlenwasserstoffen polymerer Natur 7% IV (Fp 277–279 °C) erhalten werden, das durch Spaltung mit K-Na-Legierung nach Hydrolyse V ergibt. Eine Synthese über VI und VII lieferte mit Ag das zweite Diastereomere IV zu 0,2% (Fp 176–178 °C), das entsprechend wieder V gibt. Für IV (Fp 277–279 °C) werden cis-ständige Phenyl-Gruppen angenommen.

Beim o-[o-(Benzhydryl)-phenyl]-benzyltrimethyl-ammoniumhydroxyd tritt intramolekularer Ringschluß zum noch unbekannten 9,9-Diphenyl-9,10-dihydrophenanthren ein.

B. FRANCK, Göttingen: Zur Synthese der Actinomycin-C₃-säure.

Durch 0,1 n methanol. Alkali bei 40 °C wird das Actinomycin C₃ unter Öffnung der beiden Lacton-Gruppen in Actinomycin-C₃-säure übergeführt⁵).

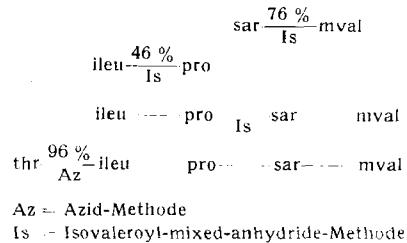


³) Vgl. diese Ztschr. 69, 178 [1957].

⁴) Vgl. diese Ztschr. 68, 617 [1956].

⁵) H. Brockmann u. B. Franck, diese Ztschr. 68, 68 [1956].

Dieses einfacheren, offenkettige Umwandlungsprodukt bildet den Ausgangspunkt der Actinomycin-Synthese. Zum Aufbau der Actinomycin-C₃-säure wurde das Pentapeptid Carbobenzoxy-threonyl-isoleucyl-prolyl-sarkosyl-N-methylvalin-methylester, zunächst unter Verzicht auf eine Verwendung der Aminosäuren in der natürlichen Konfiguration, auf nachstehendem Wege dargestellt, der das besondere Verhalten dieser Aminosäuren, vor allem aber die Cyclisierungstendenz von Peptiden der drei Iminosäuren, berücksichtigt:

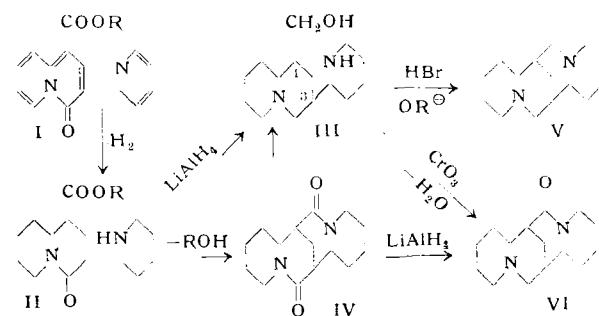


Durch Verknüpfen des decarbobenzoxylierten Pentapeptidesters mit 2-Nitro-3-benzyloxy-4-methyl-benzoylchlorid, anschließende katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel und oxidative Kondensation zum Phenoxazon-Derivat mit Kalium-eisen(III)-cyanid bei pH 7, soll daraus ein Gemisch diastereomerer Actinomycinsäure-dimethyl-ester dargestellt werden.

Entscheidend über die Möglichkeit einer Actinomycin-Synthese ist die Frage, ob es gelingen wird, den 16-gliedrigen Peptid-lacton-Ring zu schließen. Versuche mit natürlicher Actinomycin-C₃-säure lassen erwarten, daß ein soleher Ringschluß möglich ist.

F. BOHLMANN, Braunschweig: Synthesen und konstellationsanalytische Untersuchungen in der Reihe der Lupinen-Alkaloide.

Die Stereochemie der tetracyclischen Lupinen-Alkaloide wurde in den letzten Jahren weitgehend geklärt. Eine wichtige Stütze war hier die Isomerie zwischen Oxospartein und Aphyllin. Die Synthese dieses Alkaloids sowie aller isomerer Monolactame und der drei Sparteine gelang nach folgendem Schema:

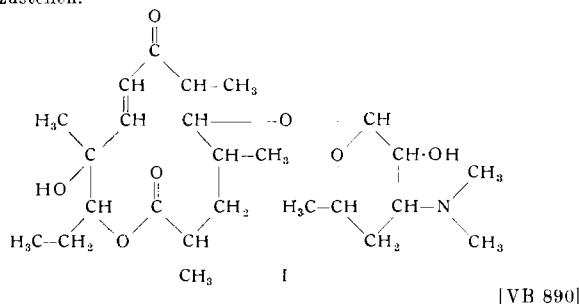


Nach katalytischer Hydrierung von I erhielt man mit Lithiumalanat 4 Racemate der Formel III, die durch Kristallisation und Chromatographie getrennt wurden. Die eindeutige Zuordnung der Isomeren gelang durch Überführung in die entspr. Sparteine (V cis, cis; cis, trans; trans, trans) sowie durch konstellationsanalytische Betrachtungen. Als wesentlicher Punkt ergab sich dabei, daß bei den ringoffenen Derivaten eine umgekehrte Konstellation wie in den Endprodukten anzunehmen ist, da für den Ringschluß die Substituenten in 1,3-Stellung in der sterisch und energetisch sehr ungünstigen di-axialen Stellung stehen müßten. Die Monolactame (VI) erhielt man durch Wasserabspaltung aus den durch Oxydation der isomeren Alkohole darstellbaren Aminosäuren. Das so gewonnene kristalline D,L-Aphyllin zeigte das gleiche IR-Spektrum wie das natürliche Alkaloid. Ebenso waren die Spektren des cis-cis-Monolactams und des Desoxylupanolins identisch. Der dem Aphyllin entsprechende Alkohol III konnte auch aus dem cis-trans-Dilactam (IV) erhalten werden. Bei der Säurehydrolyse wird nur der trans-Ring geöffnet, so daß bei der Lithiummalanat-Reduktion nur der „Aphyllin-Alkohol“ entsteht.

H. BROCKMANN, Göttingen: Zur Konstitution des Pikkromycins.

Untersuchungen des Göttinger Arbeitskreises, Befunde von Djerassi und Mitarb. am Methymycin sowie der von Prelog und Mitarb. ausgeführte oxidative Abbau des Pikromycins zum β -Oxy- α, γ, ϵ -trimethyl-pimelinsäure-lacton ermöglichen für das von

H. Brockmann und W. Henkel gefundene Antibioticum Pikromycin ein, das am längsten bekannte Makrolid, Konstitutionsformel I aufzustellen.



GDCh-Ortsverband Berlin

am 14. Januar 1957

H. ZINNER, Rostock: *Synthesen mit Aldose-mercaptalenen*.

Die Aldose-mercaptale lassen sich allgemein bei tiefer Temperatur mit Benzoylchlorid in Pyridin zu den Monobenzoyl-aldose-mercaptalenen, mit p-Nitro-benzoylchlorid zu Mono-[p-nitrobenzoyl]-aldose-mercaptalen und mit Acetanhydrid zu den Mono-acetyl-aldose-mercaptalen partiell verestern. Daraus erhält man durch Abspalten von Mercaptan mit Quecksilber(II)-chlorid Monobenzoyl-, Mono-[p-nitrobenzoyl]- bzw. Monoacetyl-aldozen, die über die gut kristallisierten Phenylhydrazone gereinigt werden.

Die Phenylhydrazone der 5-Benzoyl-pentosen sind keine cyclisch aufgebauten N-Glykoside. Sie leiten sich von der Aldehyd-Form der Pentosen ab. Es ist bemerkenswert, daß sie keine Osazone bilden.

In den Pentabenzoyl-hexose- und in den Tetrabenzoyl-pentose-mercaptalen kann man durch Behandeln mit Acetanhydrid und Schwefelsäure die Mercaptan-Reste durch Acetat-Gruppen austauschen. Dabei entstehen 1,1-Diacetyl-2,3,4,5-tetrabenzoyl-pentosen bzw. 1,1-Diacetyl-2,3,4,5,6-pentabenzoyl-hexosen, die sich in Dioxan mit Perchlorsäure partiell zu den Benzoyl-al-zuckern versieben lassen.

Aus Pentose-mercaptalen und Aceton werden 2,3-Isopropyliden- und 4,5-Isopropyliden-pentose-mercaptale dargestellt. Aus ersteren lassen sich 4,5-Diacetyl- und 4,5-Dimethyl-pentosen, aus letzteren 2,3-Diacetyl- und 2,3-Dimethyl-pentosen gewinnen.

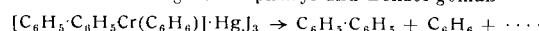
Die Aldose-mercaptale können mit Diazomethan und Aluminiumalkoholat in einem Lösungsmittelgemisch von Dimethylformamid und Cyclohexan zu 2,3,4,5-Tetramethyl-pentose- bzw. zu 2,3,4,5,6-Pentamethyl-hexose-mercaptalen methyliert werden.

[VB 885]

am 4. Februar 1957

F.R. HEIN, Jena: *Zur Chemie der Chromorgano-Verbindungen*.

Vortr. behandelt speziell die sog. Tri- und Pentaphenylchrom-Verbindungen. Triphenylchrom wurde aus der entspr. Base durch Reduktion dargestellt und das diamagnetische Verhalten ermittelt, was angesichts der Monomolarität gut mit der Formel $[C_6H_5 \cdot C_6H_5 \cdot Cr(C_6H_6)]$ im Einklang steht. Die thermische Zersetzung des entspr. Quecksilber-Komplexes ermöglichte demgemäß eine fast quantitative Erfassung von Diphenyl und Benzol gemäß

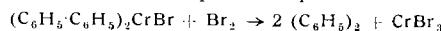


Während die Einwirkung von LiC_6H_5 nur reduktiv zum $[C_6H_5 \cdot C_6H_5 \cdot Cr(C_6H_6)]$ führte, gelang es aus diesem durch Einwirkung von Diphenyl in Gegenwart von $AlCl_3$ das $[(C_6H_5 \cdot C_6H_5)_2Cr]$ zu erhalten, was den lange gesuchten Übergang von der „Tri“- in die „Tetra“-Reihe bedeutet.

Besonders beweiskräftig für die Komplexauffassung war die Synthese von Verbindungen der „Tri“-Reihe mittels der Fischer-Methode aus Benzol, Diphenyl und Chromchlorid.

Die Radikalnatur des $[C_6H_5 \cdot C_6H_5 \cdot CrO(C_6H_6)]$ zeigt das Verhalten zum Chloranil, mit dem nicht nur prompt das zugehörige Hydrochinonat, sondern bei Überschluß auch ein Chinhidron gebildet wurde.

In der „Penta“-Reihe bestätigten chromatographische Untersuchungen die schon früher vermutete Phenolat-Struktur der sog. Pentabase gemäß $(C_6H_5 \cdot C_6H_5)_2CrOC_6H_5$. Demgemäß erwiesen sich die Pentasalze als Phenol-Addukte der betr. Bis-diphenyl-chrom-Salze, deren Komplexkonstitution dadurch bestätigt wurde, daß sie sich mit Brom praktisch quantitativ umsetzten:



Schließlich wurde der Reaktionsmechanismus der jetzt so völlig neuartig und ungewöhnlich erscheinenden Grignard-Umsetzung diskutiert, die statt zu echten Metallorgano-Verbindungen entsprechend der normalen Erfahrung beim Chrom zu derartigen

Aromatenkomplexen führt. Dabei wurde Bezug genommen auf die vor kurzem von H. Zeiss geäußerte Ansicht, daß als Zwischenprodukte Komplexe aus primär gebildetem CrX_1 und Grignard-Reagens, z. B. $Cl_1Cr(C_6H_5MgBr)_2$, auftreten sollen. [VB 899]

GDCh-Ortsverband Marl

am 20. Februar 1957

S. STRUGGER, Münster: *Anwendung des Elektronenmikroskopes zur Strukturaufklärung molekularer Probleme*.

Bei den Bemühungen um die Aufklärung der Struktur der Zelle sind mit Hilfe des Elektronenmikroskopes einige Fortschritte zu verzeichnen. Besonders die Verwendung des Uranylacetates als Kontrastierungsmittel bei Ultradünnsektionen, welche makromolekulare Eiweißstrukturen enthalten, hat sich als neue Methode für die elektronenmikroskopische Strukturforschung an der Zelle bewährt. Von der Überlegung ausgehend, daß die elektronegativ geladenen Eiweißmizellen mit den positiv geladenen Uranyl-Kationen elektroadsorptiv belegt werden können, wurde dieses neue Kontrastierungsverfahren in die elektronenmikroskopische Untersuchungstechnik eingeführt. Die Ergebnisse mit Hilfe dieser neuen Methodik sind folgende: Es gelang, im Cytoplasma embryonaler Pflanzenzellen die morphologische Natur der sublichtmikroskopisch dimensionierten dispersen Phase aufzuklären. Die disperse Phase des Cytoplasmas besteht aus schraubig gewundenen Fäden. Der Durchmesser eines Fadens beträgt rund 170 Å. Der Windungsdurchmesser beträgt etwa 400 Å, und die Länge dieser schraubig gewundenen „Cytomata“ ist 2500 bis 3000 Å. Diese im Plasmasol zu Millionen anzutreffenden schraubigen Gebilde sind sehr regelmäßig gewunden und müssen wohl diejenigen Einheiten sein, welche in der lebendigen Materie eine art-eigene Musterordnung der Enzyme tragen.

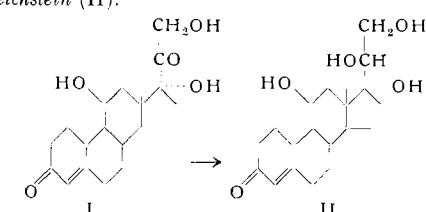
Mit Hilfe der Uranyl-Methode konnten auch Angaben über die Feinstruktur des Zellkernes gemacht werden. Das interessanteste Ergebnis beim Vergleich zwischen dem Cytoplasma und dem Zellkern ist die Tatsache, daß beide Systeme sublichtmikroskopisch dimensionierte schraubig gewundene Fadensysteme als Struktureinheiten besitzen. [VB 894]

GDCh-Ortsverband Darmstadt

am 29. Januar 1957

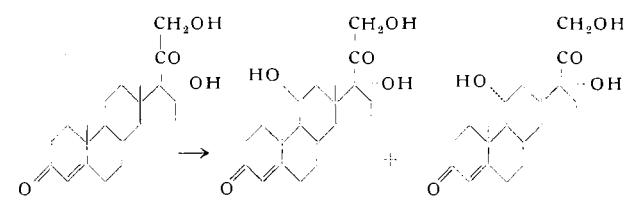
J. SCHMIDT-THOMÉ, Frankfurt/M.: *Spezifische Reaktionen an Steroiden mit Hilfe von Mikroorganismen*.

Mit Hilfe von Mikroorganismen gelingen spezifische Reaktionen an Steroiden¹⁾. Es wurde speziell über die Hydrierung von 20-Ketosteroiden zu 20-β-Hydroxysteroiden mit Hilfe eines neu isolierten *Streptomyces*-Stammes, des *Streptomyces hydrogenans*, berichtet. Er ist spezifisch eingestellt auf 17,21-Dihydroxy-20-ketosteroide; die Hydrierung verläuft mit Ausbeuten von durchschnittlich 80 %. So entsteht z. B. aus Hydrocortison (I) die sog. Substanz E von Reichstein (II).



Entsprechend werden Reichsteins Substanz S, Cortison, 11-epi-Hydrocortison, Prednison und Prednisolon in die 20-β-Hydroxy-Verbindungen überführt²⁾.

Ein schon mehrfach bearbeitetes Problem ist die Überführung von Substanz S in Hydrocortison durch β-Hydroxylierung in 11-Stellung¹⁾. Aus einer Erdprobe wurde ein Schimmelpilzstamm isoliert, der zur Gattung *absidia* gehört, und der Substanz S in ein Gemisch etwa gleicher Teile Hydrocortison und 11-epi-Hydrocortison umwandelt.



¹⁾ Zusammenfassung: A. Wettstein, Experientia 11, 465 [1955].

²⁾ Vgl. hierzu ¹⁾ und S. A. Szpilfogel, P. A. van Hemert u. M. S. de Winter, Rec. trav. chim. Pays-Bas 75, 1227 [1956].