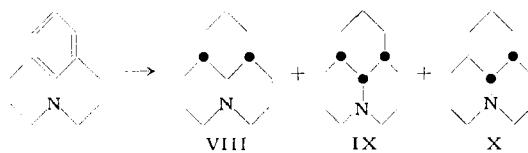


Wie die Absorption bei 2800–2700 cm⁻¹ läßt sich die Geschwindigkeit der Quecksilberacetat-Ddehydrierung für Konfigurationsbestimmungen benutzen. Die trans-Chinolizine reagieren wesentlich schneller als die cis-Verbindungen⁵⁾. Weiter verläuft die Reaktion um so schneller, je gespannter das Ringsystem ist. Bei der Hydrierung von Julolidin erhält man drei Isomere (VIII–X). Die Base aus dem Pikrat vom Fp 186 °C⁷⁾ ist VIII (nicht X)⁶⁾, die aus dem Pikrat vom Fp 225 °C⁷⁾ ist X und die neu isolierte mit dem Pikrat vom Fp 182 °C ist X mit cis-Chinolizin-Ring.



Ebenso wie beim Isomerenpaar VIII und IX liegen die Verhältnisse beim Matrin und Allomatin²⁾. Interessant ist der aktivierende Einfluß eines zweiten basischen Stickstoffs auf die Geschwindigkeit. Spartein reagiert um Zehnerpotenzen schneller als z. B. IX oder auch Oxospartein, bei dem die Basizität des zweiten N-Atoms ausgeschaltet ist.

Ein eingegangen am 16. September 1957 [Z 512]

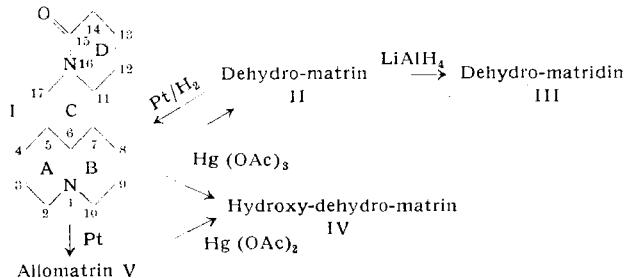
¹⁾ F. Bohlmann, W. Weise, H. Sander, H. Hanke u. E. Winterfeldt, Chem. Ber. 90, 653 [1957]. — ²⁾ F. Bohlmann, W. Weise u. D. Rahtz, diese Ztschr. 69, 642 [1957]. — ³⁾ N. Neuss u. H. Boaz, J. org. Chemistry 22, 1001 [1957]. — ⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 79, 495 [1957]. — ⁵⁾ N. Leonard, ebenda 77, 439 [1955]. — ⁶⁾ N. Leonard u. Mitarb., ebenda 74, 5114 [1952]. — ⁷⁾ Vgl. V. Prelog, Helv. chim. Acta 32, 621 [1949].

Die Konfiguration des Matrins

Von Dozent Dr. F. BOHLMANN, Dipl.-Chem. W. WEISE und Dipl.-Chem. D. RAHTZ

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der T. H. Braunschweig

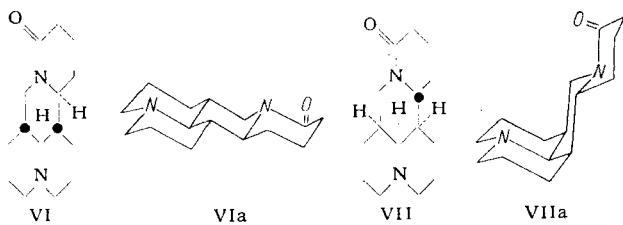
Die Struktur des Alkaloids Matrin, von Nagai und Tawara aus *Sophora flavescentia* isoliert¹⁾, ist durch H. Kondo und seine Schule²⁾, C. Schöpf und Mitarb.³⁾ sowie A. Orehov und Proskurnina⁴⁾ im Sinne von I sichergestellt. Es kommen jedoch acht Racemate in Betracht.



Die Möglichkeiten reduzieren sich auf vier, da Matrin die für trans-Chinolizin-Ringe typische Absorption im IR-Spektrum zwischen 2800 und 2700 cm⁻¹ zeigt^{5, 6)}.

Bei der Dehydrierung erhält man ein Δ-5 (bzw. 6)-Dehydro-matin (II) und ein Hydroxy-dehydro-matin (IV). Letzteres entsteht auch bei der Dehydrierung des Allomatins, das sich durch Isomerisierung von Matrin erhalten läßt⁷⁾. Matrin und Allomatin können sich also nur durch die Stellung des Wasserstoffs an C₆ unterscheiden, der bei der Dehydrierung eliminiert wird. Reduktion von II mit Lithiumalanat liefert das Δ-5 (bzw. 6)-Dehydro-matridin (III), das die typische Absorption zwischen 2800 und 2700 cm⁻¹ zeigt und somit die Ringe C und D trans-verknüpft enthalten muß. Demnach kommen für Matrin und Allomatin nur die Konfigurationen VI und VII in Betracht. Da das Allomatin offenbar das energetisch stabilere Isomere darstellt⁷⁾, dürfte ihm VI zukommen und dem Matrin VII. Dies bestätigt die katalytische Hydrierung von II: einziges Reaktionsprodukt ist Matrin. Da bei cis-Addition des katalytisch erregten Wasserstoffs von der weniger behinderten Seite der Molekül II nur VII entstehen kann, muß Matrin Konfiguration VII zugeordnet werden. Reduktion des Perchlorats von II mit Natriumborhydrid gibt ebenfalls offenbar aus sterischen Gründen nur das instabilere Isomere Matrin. Lithiumalanat reduziert das II-Perchlorat zum Matridin, während beim IV-Perchlorat bedingt durch die zusätzliche OH-Gruppe an C₆ oder C₇, die Annäherung des Lithiumalanats von beiden Seiten gleichermaßen erschwert wird und man daher zwei isomere

Hydroxy-matridine erhält. Die stabilsten Konstellationen der Matrine dürften VIa und VIIa wiedergeben⁸⁾.



Dafür sprechen auch die Geschwindigkeiten der Dehydrierung mit Quecksilberacetat. Matrin reagiert etwa sechs mal so schnell wie Allomatin. Wie an Modellsubstanzen gezeigt werden konnte⁶⁾, reagieren nämlich die Verbindungen mit der energetisch ungünstigeren Konstellation schneller als die mit der stabileren.

Ein eingegangen am 16. September 1957 [Z 513]

¹⁾ J. Pharm. Soc. Japan 9, 54 [1889]. — ²⁾ H. Kondo u. K. Tsuda, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 644 [1935]; E. Ochiai, S. Okuda u. H. Minato, J. Pharm. Soc. Japan 72, 781 [1952]; K. Tsuda, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 429 [1936]; K. Tsuda u. Mitarb., J. org. Chemistry 21, 1481 [1956]. — ³⁾ Naturwissenschaften 38, 186 [1951]. — ⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 429 [1935]. — ⁵⁾ F. Bohlmann, W. Weise, H. Sander, H. Hanke u. E. Winterfeldt, Chem. Ber. 90, 653 [1957]. — ⁶⁾ F. Bohlmann, diese Ztschr. 69, 641 [1957]. — ⁷⁾ E. Ochiai, S. Okuda u. H. Minato, J. Pharm. Soc. Japan 72, 781 [1952]. — ⁸⁾ K. Tsuda u. H. Mishima (Pharm. Bull. Japan 5, 285 [1957]) haben soeben auf Grund anderer Reaktionen und Überlegungen die gleichen Konstellationen wahrscheinlich gemacht.

6-Ureido-purine, eine neue Klasse von Purin-Derivaten

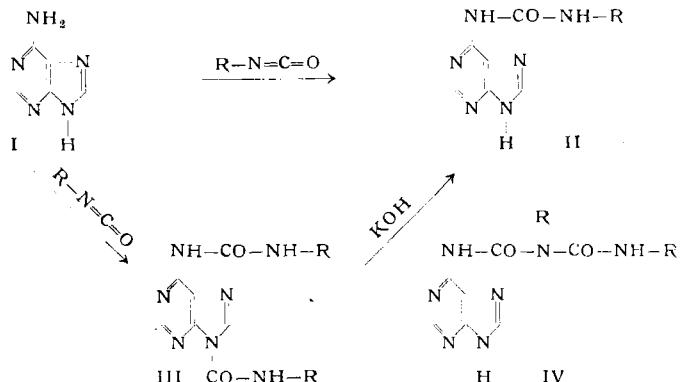
Von Dr. G. HUBER

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstoff-Fabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof

Aminopurine bilden leicht mit organischen Isocyanaten Ureidopurine¹⁾. Die Darstellung von Uredopyrimidinen aus Aminopyrimidinen und Cyansäure (Kaliumcyanat/Salzsäure) ist beschrieben worden²⁾.

Nach unseren Untersuchungen reagiert Adenin (I) relativ leicht mit organischen Isocyanaten unter Bildung von substituierten 6-Ureidopurinen (II). Mit Phenylisocyanat wird 6-Phenyl-ureidopurin (N-Puryl-(6)-N'-phenyl-harnstoff) (II, R = C₆H₅; R_f = 0,67, Butanol wassergesätt.) erhalten.

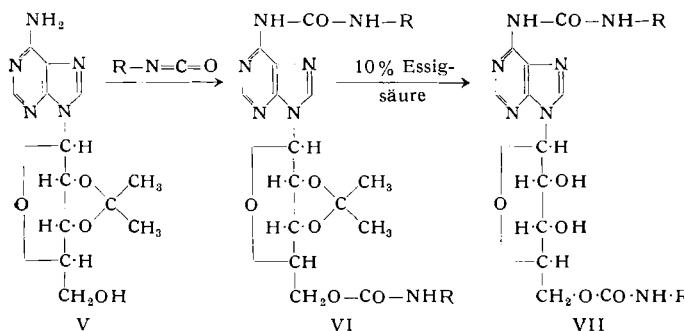
Bei Verwendung von aliphatischen Isocyanaten reagieren 2 Moll. Isocyanat. Aus Adenin entsteht mit Cyclohexyl-isocyanat glatt eine Verbindung, der laut Analyse sehr wahrscheinlich die Konstitution III zuzuschreiben ist (III, R = C₆H₁₁; R_f = 0,87, Butanol wassergesätt.). III gibt mit alkoholischer KOH leicht 6-Cyclohexyl-ureidopurin (II, R = C₆H₁₁; R_f = 0,79, Butanol wassergesätt.). Isocyanatessigester reagiert mit Adenin analog unter Bildung von III (R = CH₂-COOC₂H₅; R_f = 0,52, Butanol wassergesätt.) und liefert nach alkalischer Spaltung unter gleichzeitiger Verseifung der Estergruppe 6-Carboxymethyl-ureidopurin (II, R = CH₂-COOH; R_f = 0,33, 60% Propanol) als Kaliumsalz, aus dem mit Salzsäure leicht die freie Carbonsäure gewonnen werden kann.



Ob an Stelle der für das isolierte Zwischenprodukt vorgeschlagenen Konstitution III eine ebenfalls mögliche isomere Biuretstruktur IV in Frage kommt, ist noch nicht endgültig geklärt.

Aminopurin-nucleoside reagieren mit organischen Isocyanaten ähnlich. Hier tritt gleichzeitig Reaktion mit den freien Hydroxyl-

Gruppen der Ribose ein. 2',3'-Isopropyliden-adenosin (V) bildet sehr leicht mit Isocyanatessigester VI ($R = \text{CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$; $R_f = 0,86$, Butanol wassergesätt.). Die Abspaltung des Isopro-



pyliden-Restes führt zu VII ($R = \text{CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$; $R_f = 0,82$, Butanol wassergesätt.), aus dem durch Verseifung mit alkalischer KOH die Dicarbonsäure (VII, $R = \text{CH}_2\text{-COOH}$; $R_f = 0,30$, 60% Propanol) gewonnen werden kann.

Eingegangen am 17. September 1957 [Z 511]

¹⁾ Deutsche u. ausländ. Patente angemeldet. — ²⁾ Z. B. A. v. Baeyer, Liebigs Ann. Chem. 127, 4 [1863]. R. Behrend, ebenda 229, 40 [1885]; 240, 6 [1887].

Analyse der Zuckerbausteine in bakteriellen Lipopolysacchariden Abequose und Tyvelose als 3,6-Bisdesoxy-aldo-hexosen

Von Dr. I. FROMMME, cand. chem. K. HIMMELSPACH,
Dr. O. LÜDERITZ und Prof. Dr. O. WESTPHAL*

Aus dem Dr. A. Wander-Forschungsinstitut, Freiburg-Zähringen
und dem Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

Aus Säurehydrolysaten von Lipopolysacchariden gram-negativer Bakterien wurden die Bisdesoxy-hexosen Abequose und Tyvelose isoliert¹⁻⁷). Mit Staub und Davies⁸⁾ entdeckten wir als weiteren Desoxyzucker im Hydrolysat des Lipopolysaccharids von *Salmonella paratyphi A*, die chemisch ähnliche Paratose. Nach Staub und Tinelli⁹⁾ sind die Bisdesoxy-aldo-hexosen aus den Lipopolysacchariden (Endotoxinen, O-Antigenen³) gram-negativer Bakterien für das immunspezifische Verhalten der Species wesentlich.

E. Lederer und Mitarb.¹⁰⁾ isolierten aus den Lipoiden der Eimembran von *Parascaris equorum* (Pferdeaskariden) nach Hydrolyse eine Bisdesoxy-aldo-hexose — Ascarylose —, welche sich chromatographisch und chemisch wie Tyvelose verhält, jedoch im Gegensatz zu Tyvelose rechtsdrehend ist und von dieser durch serologische Hemmungsreaktion unterschieden werden kann⁸.

O. Westphal und Mitarbeiter nahmen 1953 an, daß es sich bei Abequose und Tyvelose um stereoisomere Desoxy-aldo-methylpentosen handelt⁴). Beide Zucker verbrauchen bei Zimmertemperatur in ungepufferten wässriger Lösung in 1 h genau 1 Mol Perjodat. Nach weiteren 200 h ist ein zweites Mol reduziert; danach steigt der Perjodat-Verbrauch langsam weiter an. Es entsteht Acetaldehyd, und zwar 0,6 Mol pro Mol Abequose. Außerdem läßt sich nach 200stündiger Perjodat-Oxydation 1 Äquivalent Säure potentiometrisch titrieren.

Oxydiert man Abequose oder Tyvelose mit 1,1 Mol Perjodat pro Mol Zucker, so entsteht je ein mit Äther extrahierbares Spaltprodukt, dessen papierchromatographische Wanderungsgeschwindigkeit (Pyridin/Butanol/Wasser = 2:3:1,5) für beide Zucker gleich ist.

Das Abbauprodukt von Abequose, welches bislang nur als nicht kristallisierendes, im Vakuum relativ leicht flüchtiges Öl erhalten wurde, enthält eine Aldehyd-Gruppe (90% d.Th. bezogen auf Abequose), eine ($\text{C}-\text{CH}_3$ -Gruppe und nur ein Mol OH pro Mol Aldehyd. Während das IR-Spektrum von Abequose¹¹⁾ keine für eine freie Aldehyd-Gruppe charakteristische Bande zeigt, ist das beim Abbauprodukt eindeutig der Fall.

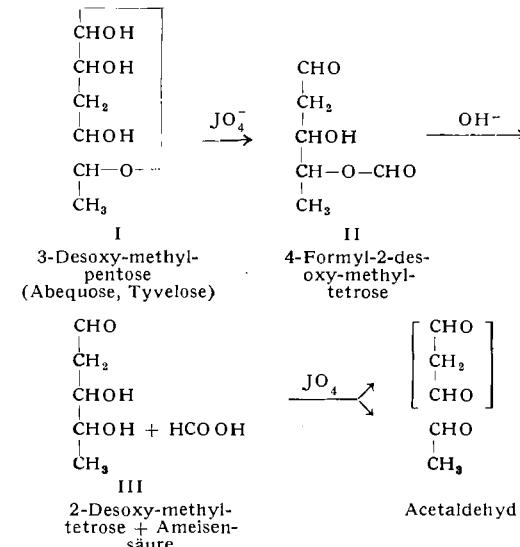
Einen Hinweis auf die Konstitution des Abbauprodukts ergab die Farbreaktion nach Webb¹²⁾, welche für 2-Desoxyzucker spezifisch ist und deren Mindestvoraussetzung 2-Desoxyaldosen mit gerader C₅-Kette sind¹³⁾. Bei der Webb-Reaktion von 2-Desoxy-

pentosen entsteht das eigentliche Chromogen über α -Oxymethylfuran¹³⁾. 2,5-Bisdesoxypentosen sollten entsprechend in α -Methylfuran übergehen.

Wie wir fanden, reagiert reines Methylfuran, wie Oxymethylfuran, intensiv Webb-positiv. Die Absorptionsspektren der Webb-Farbstoffe von Oxymethyl- und Methylfuran lassen sich unterscheiden.

Das Absorptionsspektrum des Webb-Farbstoffs vom Perjodat-Abbauprodukt der Abequose entspricht genau demjenigen, das man für den Webb-Farbstoff von Methylfuran erhält. Hieraus haben wir geschlossen, daß die 2-Desoxy-aldo-methyltetrose (III) unter den Bedingungen des Webb-Tests (Erhitzen mit Trichloressigsäure) aus ihrem Formylester (II) durch Verseifung gebildet wird, und daß II nur aus einer 3-Desoxy-aldomethylpentose (I) entstanden sein kann, wobei die endständige CH_3 -Gruppe erhalten bleibt. Dieses Schema verlangt das Auftreten von 1 Mol Ameisensäure. Es zeigte sich, daß diese aus II erst nach Erwärmen mit verd. Alkali freigesetzt wird. Sie wurde nun nach Reduktion zu Formaldehyd mit Chromotropsäure nachgewiesen.

Auf Grund dieser Befunde ergibt sich für Abequose und Tyvelose die Konstitution als 3-Desoxy-aldo-methylpentosen (I).



Für die Folge I → II → III haben Gorin und Jones¹⁴⁾ einen analogen Abbau präparativ ausgeführt, indem sie 3-Desoxyglucose über 4-Formyl-2-desoxyribose in 2-Desoxy-ribose verwandeln konnten. Wir fanden, daß bei der Oxydation von 3-Desoxy-galaktose mit 1 Mol Perjodat der Formylester von 2-Desoxy-xylose entsteht, der stark Webb-positiv reagiert. Diese Art von partiell oxydativem Abbau mit anschließendem positivem Webb-Test ist ein spezifischer Nachweis für 3-Desoxy-aldo-hexosen (und höhere 3-Desoxy-aldonen) und mit wenigen mg Substanz möglich.

Auch Ascarylose ist, wie E. Lederer und seine Mitarbeiter¹⁵⁾ fanden, eine 3-Desoxy-methylpentose.

3,6-Bisdesoxy-aldohexosen sind als Naturstoffe bisher nicht bekannt gewesen.

Wir danken Prof. Dr. E. Lederer, Institut de Biologie physico-chimique, Paris, für Diskussionen und wertvolle Hinweise im Laufe der Untersuchungen.

Eingegangen am 20. September 1957 [Z 514]

*) Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird.

¹⁾ O. Westphal, diese Ztschr. 64, 314 [1952]. — ²⁾ G. Pon u. A. M. Staub, Bull. Soc. chim. biol. Paris 34, 1132 [1952]. — ³⁾ O. Westphal u. O. Lüderitz, diese Ztschr. 66, 407-17 [1954]. — ⁴⁾ O. Westphal u. O. Lüderitz, Atti VI Congr. Int. Microbiol., Roma, 2, 22 [1953]. — ⁵⁾ O. Westphal, O. Lüderitz, I. Fromme u. N. Joseph, diese Ztschr. 65, 555 [1953]. — ⁶⁾ O. Westphal, H. Feier, O. Lüderitz u. I. Fromme, Biochem. Z. 326, 139 [1954]. — ⁷⁾ D. A. L. Davies, Biochem. J. 59, 696 [1955]. — ⁸⁾ E. Mikulascek, Bull. Acad. pol. Sci. 11, 101 [1954]. — ⁹⁾ D. A. L. Davies, I. Fromme, O. Lüderitz, A. M. Staub u. O. Westphal, in Vorbereitung. — ¹⁰⁾ A. M. Staub u. R. Tinelli, Bull. Soc. chim. biol. Paris 40 [1957], im Druck. — ¹¹⁾ C. Fouquey, J. Polonsky u. E. Lederer, Bull. Soc. chim. Biol. Paris 39, 101 [1957]. — ¹²⁾ Wir haben Dr. U. Schiedt und Dr. E. Biekert, Max-Planck-Institut für Biochemie, München, für die Aufnahme der IR-Spektren bestens zu danken. — ¹³⁾ J. M. Webb u. H. B. Levy, J. biol. Chemistry 213, 107 [1955]. — ¹⁴⁾ O. Westphal u. K. Himmelsbach, diese Ztschr. 69, 140 [1957]. — ¹⁵⁾ P. A. J. Gorin u. I. K. N. Jones, Nature [London] 172, 1051 [1953]. — ¹⁶⁾ E. Lederer, Vortr. IUPAC Paris, 18-24. 7. 1957.