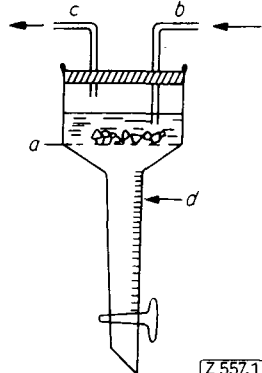


## Eine Darstellungsmethode für CuBr

Von Dr. A. G. GALINOS  
und Dipl.-Chem. I. K. KONTOYIANNAKOS  
Chemisches Laboratorium der Nationalen T. H. Athen

Kupfer wird mit HBr-Äther in der Versuchsanordnung des Bildes 1<sup>1)</sup> leicht und mit guten Ausbeuten zu Kupfer(I)-bromid (CuBr) umgesetzt.

In die trichterförmige Apparatur ist bei a an der Verengung ein siebartiges Porzellanplättchen eingelegt. Darauf liegen die



Kupfer-Stückchen. Man füllt die Versuchsanordnung mit absolutem Äther und leitet durch das Rohr b unter ständigem Rühren in den Äther trockenen HBr ein. Durch das Rohr c werden entstehender Wasserstoff und rauchende HBr in eine Falle abgeleitet. Nach der zur Sättigung des Äthers notwendigen Zeit setzt eine starke Reaktion am Kupfer unter intensiver H<sub>2</sub>-Entwicklung ein, und es entsteht ein gelbes Öl, das als HCuBr<sub>2</sub>·2 Äther identifiziert wurde. Es sammelt sich in dem graduieren Abflußrohr d. Die erhaltene Substanz zerfällt in Wasser in ein weißes kristallines Pulver, Kupfer(I)-bromid, welches abfiltriert und mit destilliertem Wasser nachgewaschen wird.

[Z 557.1]

Bild 1. Versuchsanordnung

Eingegangen am 11. November 1957 [Z 557]

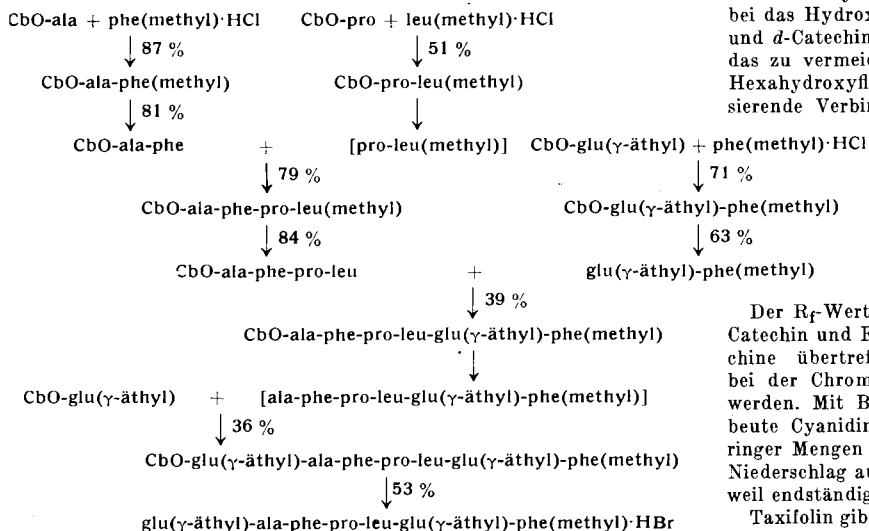
<sup>1)</sup> A. G. Galinos: Über Halogensäuren, Athen 1955, S. 25.

Zur Synthese ACTH-verwandter Peptide I  
Darstellung eines Heptapeptid-Derivates

Von Dr. G. W. OERTEL

Department of Biological Chemistry, College of Medicine,  
University of Utah, Salt Lake City, Utah (USA)

Versuche zur Synthese des Undecaepetids: NH<sub>2</sub>-asp-glu-leu-ala-glu-ala-phe-pro-leu-glu-phe-OH, welches die C-endständige Aminosäure-Folge 29–39 in β-Corticotropin darstellt<sup>1)</sup>, führten u. a. zur Herstellung des Heptapeptid-Derivates: NH<sub>2</sub>-glu(γ-äthyl)-ala-phe-pro-leu-glu(γ-äthyl)-phe(methyl)·HBr (Aminosäure-Folge 33–39) gemäß nachstehendem Reaktionsschema:



Die Dipeptid-Derivate wurden aus den entspr. Aminosäure-Derivaten unter Verwendung von PCl<sub>3</sub><sup>2)</sup> und POCl<sub>3</sub><sup>3)</sup> als Kondensationsmittel gewonnen. Für die Verknüpfung von Peptiden erwies sich die Anhydridmethode<sup>4)</sup> geeignet. Die Abspaltung der Carbobenzoxy-Reste (CbO-) gelang mit HBr/Eisessig<sup>5)</sup>.

CbO-ala-phe-pro-leu-glu(γ-äthyl)-phe(methyl): Fp 232 °C, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> –28,5 °

CbO-glu(γ-äthyl)-ala-phe-pro-leu-glu(γ-äthyl)-phe(methyl)·5 H<sub>2</sub>O: Fp 145 °C; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> –63,1 °

glu(γ-äthyl)-ala-phe-pro-leu-glu(γ-äthyl)-phe(methyl)·HBr: Fp 197–201 °C.

Über Einzelheiten der Synthese sowie die Herstellung des Tetrapeptid-Derivates: CbO-asp(β-benzyl)-glu(γ-methyl)-leu-ala (Aminosäure-Folge 29–32) wird an anderer Stelle berichtet.

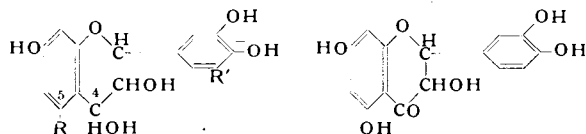
Eingegangen am 19. November 1957 [Z 549]

<sup>1)</sup> R. G. Shepherd, K. S. Howard, P. H. Bell, A. R. Cacciola, R. G. Child, M. C. Davies, J. P. English, B. M. Finn, J. H. Meisenhelder, A. W. Moyer u. J. Vander Scheer, J. Amer. chem. Soc. 78, 5051 [1956]. – <sup>2)</sup> S. Goldschmidt u. C. Jutz, Chem. Ber. 89, 518 [1956]. – <sup>3)</sup> Th. Wieland u. B. Heinke, Liebigs Ann. Chem. 597, 70 [1956]. – <sup>4)</sup> Th. Wieland u. H. Bernhard, ebenda 572, 191 [1951]. R. A. Boissonas, Helv. chim. Acta 34, 874 [1951]. J. R. Vaughan, u. R. L. Osato, J. Amer. chem. Soc. 73, 3547 [1951]. – <sup>5)</sup> D. Ben-Ishai u. A. Berger, J. org. Chemistry 17, 1564 [1952]; 19, 62 [1954].

## Leuco-cyanidin-hydrat

Von Prof. Dr. K. FREUDENBERG und Dr. K. WEINGES  
Chemisches Institut der Universität und Forschungsinstitut für die  
Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg

Leuco-robinetinidin-hydrat<sup>1)</sup> und Leuco-fistidinidin-hydrat<sup>2)</sup> wurden aus den 4-Keto-Verbindungen durch Hydrierung kristallin gewonnen. Ist aber in 5-Stellung eine Hydroxyl-Gruppe wie im Dihydroquercetin (Taxifolin), so macht die Hydrierung die größten Schwierigkeiten, da dann eine im Infrarot nachweisbare



I R = H, R' = OH:  
Leuco-robinetinidin-hydrat

II R = H, R' = H:  
Leuco-fisetidinidin-hydrat

III R = OH, R' = H:  
Leuco-cyanidin-hydrat

IV Dihydroquercetin (Taxifolin)

Brückenbindung zwischen der Keto-Gruppe 4 und der Hydroxyl-Gruppe in 5 besteht. Deshalb mußte hier der Umweg über den Tetrabenzyläther des Taxifolins gewählt werden. Mit Lithium-alanat wird die Keto-Gruppe leicht hydriert. Das entstehende 3,4-Dihydroxy-5,7,3',4'-tetrabenzoxylflavan, das bei der Benzylierung einen Teil seiner optischen Aktivität verloren hat, gibt eine Aceton-Verbindung; es liegen also die beiden Hydroxyle 3 und 4 wahrscheinlich in cis-Stellung vor. Die Benzyl-Gruppen werden durch katalytische Hydrierung entfernt. Gewöhnlich wird hierbei das Hydroxyl 4 durch Wasserstoff ersetzt, wobei d,l-Catechin und d-Catechin entstehen. Nur durch größte Vorsicht gelingt es, das zu vermeiden. Das Leuco-cyanidin-hydrat III (3,4,5,7,3',4'-Hexahydroxyflavan) ist eine farblose, aus Wasser schön kristallisierende Verbindung, welche zunächst zwei Mole Kristallwasser enthält, die durch Trocknung leicht entfernt werden können. Im Schmelzpunktsapparat (Kofler) wird die Substanz erst rot, dann schwarzblau, ohne zu schmelzen. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O (Ber. C 52,62 H 5,26 H<sub>2</sub>O 10,5; Gef. C 52,29 H 5,44 H<sub>2</sub>O 10,0). Die Verbindung ist rechtsdrehend und färbt sich in warmer, alkalischer Lösung tiefblau. Auf Papier färbt Säure blau.

Der R<sub>f</sub>-Wert liegt bei gebräuchlichen Lösungsmitteln zwischen Catechin und Epicatechin. Wegen der alle bisher bekannten Catechine übertreffenden Säureempfindlichkeit der Substanz kann bei der Chromatographie kein saures Lösungsmittel verwendet werden. Mit Butanol/Chlorwasserstoff entsteht in geringer Ausbeute Cyanidin. Die wäßrige Lösung trübt sich auf Zusatz geringer Mengen Mineralsäuren in wenigen Minuten; dann fällt ein Niederschlag aus, der sich mit stärkerer Mineralsäure rot anfärbt, weil endständige Gruppen Flavylumsalz bilden.

Taxifolin gibt mit NaBH<sub>4</sub><sup>3)</sup> einen Borsäure-Komplex, der durch starke Mineralsäure zerlegt werden kann, wobei die Leucoverbindung größtenteils polymerisiert oder polykondensiert.

Eingegangen am 29. November 1957 [Z 553]

<sup>1)</sup> K. Freudenberg u. D. Roux, Naturwissenschaften 41, 450 [1945]. – <sup>2)</sup> H. H. Keppler, J. chem. Soc. [London] 1957, 2721. – <sup>3)</sup> T. Swain, Chem. and Ind. 1954, 1144.