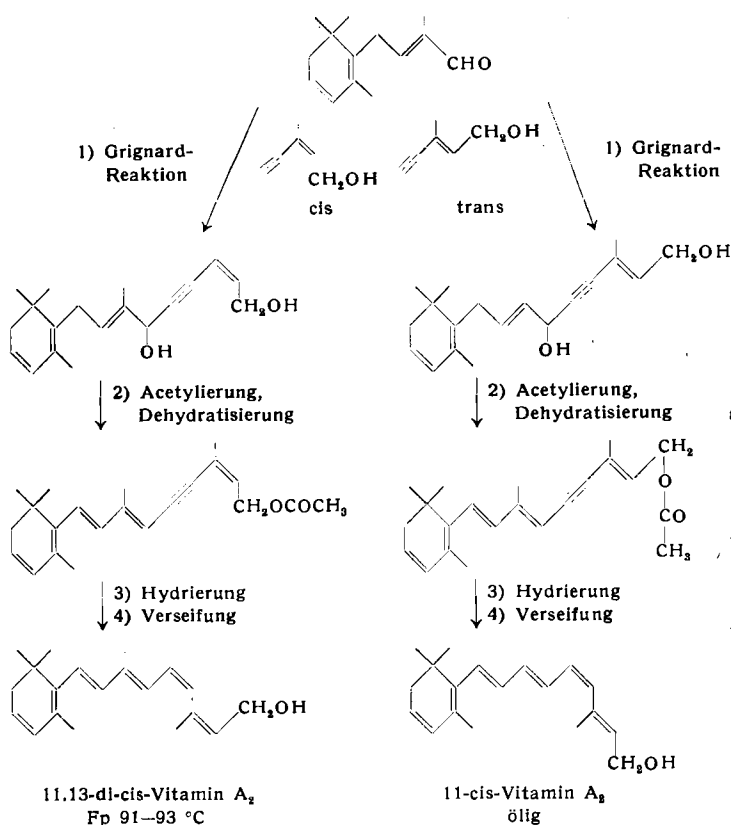


O. ISLER, R. RUEGG und U. SCHWIETER, Basel: Sterisch gehinderte Raumformen der Vitamine A und A₂.

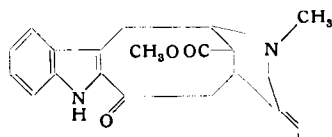
Aus Dehydro- β -C₁₄-aldehyd und den cis-trans-isomeren 3-Methyl-2-penten-4-in-1-olen wurden 11-cis (neo b)- und 11,13-di-cis (neo c) Vitamin A₂ erhalten.



Die Umkehrung der Reaktionsfolge (1–3–2–4) gab die höher schmelzenden Kristalle des all-trans-Vitamins A₂. Bei der analogen Darstellung der Vitamin A-Isomeren ist es den Vortr. gelungen, das 11,13-di-cis-Vitamin A kristallin (Fp 86–88 °C) zu erhalten. Von den Isomeren der Vitamin A- und A₂-Reihe haben die 11,13-di-cis-Verbindungen den höchsten Schmelzpunkt.

U. RENNER und D. A. PRINS, Basel: Zur Struktur von Vobasin, Tabernaemontanin und Dregamin.

Die Alkaloide Vobasin, Tabernaemontanin und Dregamin sind 2-Acylindol-Derivate. Die Hydrierung einer Äthylidengruppe des Vobasins (C₂₂H₂₄N₂O₃) ließ die Verbindung zu den stereoisomeren Dihydroderivaten Tabernaemontanin und Dregamin erkennen, welche sich nur durch die räumliche Lage einer C-Äthyl-Seitenkette unterscheiden. Eine Reihe von Umsetzungen deuten darauf hin, daß Vobasin folgende Struktur besitzen kann:

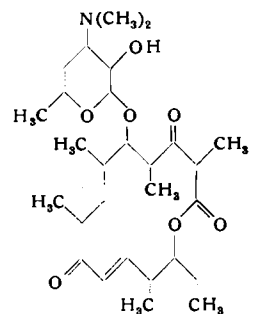


D. STAUFFACHER, Basel: Über die Alkaloide aus einer afrikanischen Apocynaceae.

Die aus der Wurzelrinde von *Diplorrhynchus condylocarpon* ssp. Mossambicensis erstmals isolierten Gesamtalkaloide (Gehalt 0,5 %) wurden durch Verteilung zwischen Chloroform und verdünnter Salzsäure in zwei Hauptfraktionen aufgeteilt. Aus der ersten Hauptfraktion konnten vier Indol-Alkaloide isoliert werden, nämlich Yohimbin, β -Yohimbin und Stemmadenin sowie ein neues Alkaloid, Tombozin, C₁₆H₂₂ON₂, Fp 270–271 °C. Aus der zweiten Hauptfraktion konnten drei bisher unbekannte Alkaloide isoliert werden: 1. Condylocarpin, C₂₆H₂₂O₂N₂, Fp 159–162 °C, 1 OCH₃. 2. Mossambin, C₂₀H₂₂O₂N₂, Fp 238–240 °C, 1 OCH₃. 3. Norfluoro-curarin, C₁₈H₂₀ON₂, Fp 184–186 °C. Das aus letzterem hergestellte Methochlorid erwies sich mit Fluorocurarinchlorid identisch.

V. PRELOG, A. M. GOLD, G. TALBOT und A. ZAMOIS-KI, Zürich: Über die Konstitution von Narbomycin.

Die Struktur von Narbomycin, C₂₈H₄₇O₇N, (I), einem aus einem Actinomyceten-Stamm (Fundort Provence) isolierten Antibiotikum, erwies sich derjenigen von Erythromycin und Oleandomycin verwandt.



[VB 452]

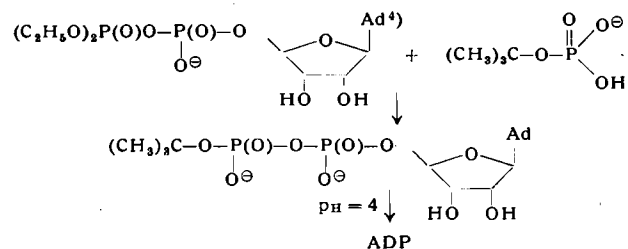
Verein Österreichischer Chemiker Wien

am 3. März 1961

F. CRAMER, Darmstadt: Die Chemie der energiereichen Phosphate.

Das aus Adenosin-5'-phosphat mit Carbonyldiimidazol¹⁾ oder mit Imidazol und Trichloracetonitril²⁾ in 67-proz. Ausbeute erhaltene, kristallisierte AMP-Imidazolid (I) ist ein „Überträger“ für AMP; es gibt mit Alkoholen AMP-Ester, mit Phosphorsäuren ADP-Derivate, mit Aminen AMP-Amide usw.

Tert. Butylesterphosphorsäure erhält man in 35-proz. Ausbeute direkt aus Orthophosphat und tert.-Butanol mit Trichloracetonitril als Kondensationsmittel. Auch F₃C·(CF₃)₂CN kann zu analogen Phosphorylierungsreaktionen verwendet werden. Die tert. Butyl-Gruppe ist eine sehr geeignete Schutzgruppe für Phosphorsäure, da sie bei pH = 4 in wenigen Minuten durch Eliminierung entfernt werden kann; so wurde ADP auf folgendem Wege erhalten³⁾:



Adenosin-5'-phosphat wurde durch Reaktion von 2,3-Isopropyliden-adenosin mit tert. Butylphosphat und Trichloracetonitril und anschließende gleichzeitige Abspaltung beider Schutzgruppen (pH 4, 1,5 h, 20 °C) dargestellt.

Damit stehen für die Phosphorsäure folgende Schutzgruppen zur Verfügung: Benzylgruppe⁴⁾ (abspaltbar durch Hydrogenolyse), β -Cyanoäthylgruppe⁵⁾ (alkalilabil) und tert. Butylgruppe (säurelabil). [VB 454]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 23. Februar 1961

K. SCHREIBER, Mühlhausen/Thüringen: Neues über Solanum-Steroidalkaloide.

Aus verschiedenen Gegenden Deutschlands bezogene, taxonomisch nicht unterscheidbare Proben von *Solanum dulcamara* L. zeichnen sich durch ein teilweise sehr unterschiedliches Steroid-Vorkommen aus. So konnten aus einzelnen „Chemovarietäten“ dieser Art nicht nur die Steroidalkaloide Soladuloidin ((22R,25R)-5 α -Spirosolan-3 β -ol), Solasodin ((22R,25R)-Spirosol-5-en-3 β -ol)

¹⁾ H. A. Staab, H. Schaller u. F. Cramer, Angew. Chem. 71, 736 [1959].

²⁾ Vgl. F. Cramer, ebenda 72, 236 [1960]; 73, 49 [1961].

³⁾ M. Kühne, Diplomarbeit Heidelberg 1961.

⁴⁾ Darstellung dieser Verbindung s. F. Cramer u. R. Wittmann, Chem. Ber. 94, 328 [1961].

⁵⁾ F. R. Atherton, H. T. Openshaw u. A. R. Todd, J. chem. Soc. [London] 1945, 382.

⁶⁾ G. M. Tener, J. Amer. chem. Soc. 83, 159 [1961].

oder Tomatid-5-en-3 β -ol ((22S,25S)-Spirosol-5-en-3 β -ol), sondern auch die entspr. Steroidsapogenine Tigogenin ((22R,25R)-5 α -Spirostan-3 β -ol), Diosgenin ((22R,25R)-Spirost-5-en-3 β -ol) bzw. Yamogenin ((22R,25S)-Spirost-5-en-3 β -ol) isoliert werden¹⁾. Tomatid-5-en-3 β -ol läßt sich wie Solasodin mit guten Ausbeuten zu 3 β -Acetoxy-pregna-5.16-dien-20-on abbauen.

Solanocapsin (C₂₇H₄₈N₂O₂, H₂O) wurde erstmalig zu einem bekannten Steroid, 3 β -Acetoxy-16 β -hydroxy-5 α -bis-22-23-nor-cholesterinsäure-lacton (Acetyl-tigogenin-lacton) sowie zu (-)-4-Amino-3-methyl-buttersäure abgebaut. Die Aminosäure konnte in (R)-(+)-Methyl-bernsteinsäure überführt werden, womit gleichzeitig die absolute Konfiguration von Solanocapsin an C-25 ermittelt wurde. Auf Grund dieser und weiterer experimenteller Ergebnisse wurde für Solanocapsin die Konstitution (22R,23S,25R)-3 β -Amino-22,26-imino-16 β ,23-oxido-5 α -cholestan-23-ol-monohydrat vorgeschlagen²⁾.

Aus 3 β -Acetoxy-5 α -pregn-16-en-20-on wurde über 3 β ,16 β -Di-acetoxy-5 α -pregnan-20-on durch Umsetzung mit 2-Lithio-5-methyl-pyridin sowie nachfolgende Acetylierung 3 β ,16 β -Diacetoxy-20-[5-methyl-pyridyl-(2)]-5 α -pregnan-20-ol dargestellt, das nach Dehydratisierung sowie anschließender katalytischer Hydrierung und alkalischer Hydrolyse als Hauptprodukt (25R)-22,26-Imino-5 α ,22 ξ -cholestan-3 β ,16 β -diol (Tetrahydro-solasodin) sowie zusätzlich geringe Mengen (22R,25S)- und (22S,25S)-22,26-Imino-5 α -cholestan-3 β ,16 β -diol (Dihydro-tomatidin A und B) lieferte. Diese Verbindungen ließen sich mit Hilfe der *Ruschig-Methode*³⁾ über ihre N-Chlor-Derivate in Soladuleidin bzw. Tomatidin ((22R,25R)- bzw. (22S,25S)-5 α -Spirosolan-3 β -ol) überführen⁴⁾. Von Dihydro-tomatidin B ausgehend ist die Darstellung von Demissidin (5 α -Solanidan-3 β -ol) bereits beschrieben worden⁵⁾. Nunmehr konnte aus Demissidin über 2,4-Dibrom-5 α -solanidan-3-on, Solanid-4-en-3-on und sein Enolacetat (3-Acetoxy-solanida-3.5-dien) auch Solanidin (Solanid-5-en-3 β -ol) synthetisiert werden⁶⁾.

¹⁾ K. Schreiber u. H. Rönisch, Abh. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, Kl. für Chem., Geol. u. Biol. (im Druck).

²⁾ K. Schreiber u. H. Ripberger, Experientia 16, 536 [1960]; Tetrahedron Letters Nr. 27, 9 [1960].

³⁾ H. Ruschig, W. Fritsch, J. Schmidt-Thomé u. W. Haede, Chem. Ber. 88, 883 [1955].

⁴⁾ K. Schreiber u. G. Adam, Tetrahedron Letters Nr. 27, 5 [1960]; Experientia 17, 13 [1961].

⁵⁾ R. Kühn, I. Löw u. H. Trischmann, Angew. Chem. 64, 397 [1952]; Y. Sato u. H. G. Latham, J. Amer. chem. Soc. 78, 3146 [1956].

⁶⁾ K. Schreiber u. H. Rönisch, unveröffentl.

Da 3 β -Acetoxy-5 α -pregn-16-en-20-on bereits totalsynthetisch zugänglich ist, bedeutet die Reaktionsfolge einen Weg zur Totalsynthese der genannten Steroidalkaloide. [VB 441]

GDCh-Ortsverband Marl

am 15. März 1961

H. HELLMANN, Tübingen: Phenol-Kondensationen.

Unter den Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden sind die niedermolekularen symmetrischen Alkyliden-bis-Verbindungen und die hochmolekularen, die in der Kunststoffchemie eine Rolle spielen, bekannt. Dagegen ist die Synthese niedermolekularer unsymmetrischer Kondensationsprodukte aus Phenol, Aldehyd und einer dritten Komponente mit reaktivem Zentrum am Kohlenstoffatom bisher auf Schwierigkeiten gestoßen. Die Zweistufenverfahren, bei denen der Aldehyd primär mit dem Phenol zu einer kondensationsfähigen Verbindung verknüpft wird, brachten keine ideale Lösung des Problems. Da andererseits die Theorie bei den Phenol-Mannich-Basen eine gleich große Reaktionsfreudigkeit wie bei den bestens bewährten Indol-Mannich-Basen erwarten ließ, wurde die Kondensierbarkeit von α -Dimethylaminomethyl- β -naphthol mit einer großen Zahl CH-acider Verbindungen gemeinsam mit J. L. W. Pohlmann untersucht. Es zeigte sich, daß die Kondensationen im Gegensatz zu anderen Mannich-Basen-Kondensationen stark von den Reaktionsbedingungen abhängig sind. Mit siedendem Chlorbenzol als Lösungsmittel und Magnesiumäthylat in katalytischen bzw. äquimolekularen Mengen als Kondensationsmittel kommt man praktisch in allen Fällen zum Erfolg. Allerdings treten stets Sekundärprozesse ein, wenn die CH-acide Komponente eine funktionelle Gruppe enthält, die mit der phenolischen Hydroxylgruppe in Reaktion treten kann. Inter- und intramolekulare Acyl-Wanderungen mit und ohne Ringschluß, Enoläther-Ringschlüsse oder Acyl-lacton-Umlagerungen verändern die zuerst gebildeten Produkte, was von früheren Bearbeitern meistens nicht beachtet wurde und zu falschen Deutungen der Konstitution Anlaß gab.

Untersuchungen mit M. Schröder führten zu dem Ergebnis, daß β -Naphthol auch direkt mit Formaldehyd, aliphatischen, aromatischen Aldehyden und β -Diketonen, Antipyrin, 4-Hydroxy-cumarin usw. zu unsymmetrischen Produkten kondensiert werden kann, wenn man das Gemisch etwa 1 h in Eisessig kocht. Der Zweistufen-prozeß über das Dimethylaminomethyl-naphthol und die Direkt-kondensation ergänzen sich sehr gut in ihren Anwendungsbereichen. Ausbeuten bis zu 90 % sind bei beiden Verfahren nicht selten. [VB 457]

Rundschau

Die Verfrachtung radioaktiver Schwaden nach dem französischen Atomtest in der Sahara vom 13. 2. 1960 untersuchte I. Brauer auf Grund meteorologischer Unterlagen. Der lokale Fallout in dem extrem trockenen Versuchsgebiet bildete mindestens eine Woche lang eine Quelle für zeitlich und räumlich unregelmäßig verteilte Aktivitätsanstiege von Zentralafrika bis nach Südeuropa und andeutungsweise bis Mitteleuropa. In dieser Zeit herrschten starke Sandstürme, die offenbar vom Boden aufgewirbeltes Material über weite Strecken verfrachtet haben. Der markante Anstieg der atmosphärischen Radioaktivität, der in Mitteleuropa um den 1. März eintrat, ist dagegen mit größter Wahrscheinlichkeit auf den in größeren Höhen um den Erdball herumgelaufenen Schwaden zurückzuführen. Der berechnete Weg dieses Schwadens stimmt mit Meßergebnissen in Japan, Hawaii und Mittelamerika überein. Daß die Wolke noch nach mehr als 2 Wochen erstaunlich geschlossen war, hängt vermutlich damit zusammen, daß sie bereits am Explosionsort in den subtropischen Strahlstrom gelangte. (Atomkernenergie 6 25 [1961]). — Sn. (Rd 658)

Elne Schwingkolben-Gasumlaufpumpe, die sich für den Druckbereich von 1 bis 11 atü, auch bei zeitlich veränderlichem Druck, zur Gasumwälzung eignet und keine aus dem Gasraum herausführende mechanische Verbindungen für den Antriebsmechanismus erfordert, wurde von H. Feiler entwickelt. Ein ferromagnetischer Schwingkolben wird in einem nicht-ferromagnetischen Metallzylinder von außen durch elektromagnetische Hubimpulse dazu angeregt, daß er zwischen zwei Schraubenfedern in Resonanz auf- und abschwängt. Über und unter dem Zylinder sind Ventilkästen angebracht, von denen die Druckleitungen wegführen. Die Um-laufpumpe ist doppeltwirkend ausgeführt. Die Frequenz des Schwingensystems der Pumpe ergibt sich aus der Federkonstanten der Messingfeder sowie der Masse des Eisenzylinders zu 14,5 Hz, auf diese Frequenz ist der Impuls-Generator, der die über den

Pumpenzylinder geschobene Magnetspule mit Stromimpulsen speist, abzustimmen. Bei dieser Frequenz wälzt die Pumpe 4 l Gas/min um. (Chemie-Ing.-Techn. 33, 311 [1961]). — Mgl. (Rd 657)

Tritium als Strahlenquelle für Elektronenspinresonanz-Untersuchungen empfehlen J. Kroh und Mitarb. Damit entfällt die Störung, die sich bei Bestrahlung mit energiereicheren Strahlen (60Co- γ -Strahlung, schnelle Elektronen usw.) durch das Elektronenspinresonanzspektrum des Gefäßmaterials (Glas oder Quarz) ergibt. Z. B. wurden Lösungen von Tritiumoxyd in Wasser und in Deuteriumoxyd bei -196 °C eingefroren und das Elektronenspinresonanz-Spektrum aufgenommen. Nach einer Strahlendosis von 5·10²⁰ eV/ml war kein Glaseffekt festzustellen, während das für OH- bzw. OD-Radikale charakteristische Spektrum auftrat. (Nature [London] 189, 655 [1961]). — Ko. (Rd 668)

Die Trennung des Platins und Rhodiums von Iridium ist nach K. W. Lloyd und D. F. C. Morris durch Reduktion mit Hg₂Cl₂ möglich. Pt wird durch Hg₂Cl₂ aus einer Lösung in verd. HCl quantitativ gefällt und so vom Ir abgetrennt. Zur Trennung Rh-Ir wird die 6n salzsaure Probelösung, die auf 100 ml 10 g KBr enthält, zum Sieden erhitzt. Man fällt mit einer Aufschlammung von frisch gefälltem und mit Wasser säurefrei gewaschenem Hg₂Cl₂ in wenig Wasser (kleiner Überschuß) und erhitzt, bis sich der Niederschlag zusammenballt. Dieser wird mit bromhaltiger Salzsäure gelöst und das Rhodium nochmals gefällt. Nach Verglühen und Reduktion mit Wasserstoff wird als Rhodiummetall ausgewogen. Die vereinigten Filtrate und Waschlösungen dampft man ein, setzt 5 g KJ hinzu und fällt Ir mit einer Aufschlammung von Hg₂Cl₂. Bei der Trennung von 10–30 mg Rhodium und Iridium bleiben nur einige μ g Iridium beim Rhodium, wie Messungen mit radioaktivem ¹⁹²Ir ergaben. (Talanta 8, 16 [1961]). — Bd. (Rd 677)