

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 ($C_{27}H_{44}N_2O_2$, H_2O) wurde erstmalig zu einem bekannten Steroid, 3 β -Acetoxy-16 β -hydroxy-5 α -bis-22,23-nor-cholansäure-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 β -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 Soladulcidin bzw. Tomatidin ((22R.25R)- bzw. (22S.25S)-5 α -Spirostan-3 β -ol) überführen⁴). Von Dihydro-tomatidin B ausgehend ist die Darstellung von Demissidin (5 α -Solanidin-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. Rönsch, Abh. dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. für Chem., Geol. u. Biol. (im Druck).
- ²) K. Schreiber u. H. Ripperger, *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. Kuhn, 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. Rönsch, unveröffentl.

Da 3 β -Acetoxy-5 α -pregn-16-en-20-on bereits totalsynthetisch zugänglich ist, bedeutet die Reaktionsfolge einen Weg zur Total-synthese 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 Alkylen-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 Magnesiummethylat 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 Zweistufenprozeß 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 angedeutungsweise 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)

Eine 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. Feber 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 abschwingt. Über und unter dem Zylinder sind Ventilkästen angebracht, von denen die Druckleitungen wegführen. Die Umlaufpumpe ist doppeltwirkend ausgeführt. Die Frequenz des Schwingungssystems der Pumpe ergibt sich aus der Federkonstanten der Messingfeder sowie der Masse des Eisenzyinders 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 (^{60}Co - 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 $-196^{\circ}C$ eingefroren und das Elektronenspinresonanz-Spektrum aufgenommen. Nach einer Strahlendosis von $5 \cdot 10^{20}$ eV/ml war kein Glaseffekt festzustellen, während das für OH- bzw. OD-Radikale charakteristische Spektrum auftrat. (Nature [London] 189, 655 [1961]). — Ko. (Rd 668)

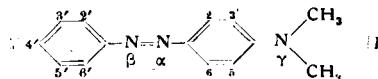
Die Trennung des Platins und Rhodiums von Iridium ist nach K. W. Lloyd und D. F. C. Morris durch Reduktion mit Hg_2Cl_2 möglich. Pt wird durch Hg_2Cl_2 aus einer Lösung in verd. HCl quantitativ gefällt und so vom Ir abgetrennt. Zur Trennung Rh-Ir wird die 6n sauzsäure Probelösung, die auf 100 ml 10 g KBr enthält, zum Sieden erhitzt. Man fällt mit einer Aufschämmung von frisch gefälltem und mit Wasser säurefrei gewaschenem Hg_2Cl_2 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 Waschflüssigkeiten dampft man ein, setzt 5 g KJ hinzu und fällt Ir mit einer Aufschämmung von Hg_2Cl_2 . Bei der Trennung von 10–30 mg Rhodium und Iridium bleiben nur einige μg Iridium beim Rhodium, wie Messungen mit radioaktivem ^{192}Ir ergaben. (Talanta 8, 16 [1961]). — Bd. (Rd 677)

Newberryit, das Guanomineral der Zusammensetzung $MgH_2(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$. wurde von S. Pollmann morphologisch und röntgenographisch untersucht. Das in der holoeedrischen Klasse des rhombischen Systems ($m m n$) kristallisierende Mineral hat prismatischen Habitus mit den vorherrschenden Flächen (100), (101) und (102); Gitterkonstanten: $a_0 = 10,29 \pm 0,01$, $b_0 = 10,69 \pm 0,01$, $c_0 = 9,99 \pm 0,01$. In Verbindung mit der Dichte von $2,10 \text{ g cm}^{-3}$ ergeben sich 8 Formeleinheiten/Elementarzelle. Als Raumgruppe wurde $Pbca\bar{D}_{2h}^{15}$ ermittelt. (Naturwissenschaften 48, 46 [1961]). — Ma. (Rd 622)

Poröses Glas eignet sich vorzüglich zu chromatographischen Trennungen, wobei mit den bei der Papierchromatographic gebräuchlichen Techniken sehr scharfe Chromatogramme erzielt werden. Ein weiterer Vorteil des Materials (Porengröße ca. 4 \mu m , Oberfläche ca. $150-200 \text{ m}^2/\text{g}$) sind die außerordentlich große chemische Indifferenz und die Durchsichtigkeit (Möglichkeit direkter optischer Messungen). (Nature [London] 189, 302 [1961]). — Ma. (Rd 623)

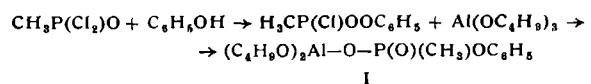
Cyclopentadienyl-titan dichlorid, $C_5H_5TiCl_2$ (I), erhielten P. D. Bartlett und B. Seidel aus Dicyclopentadienyl-titan dichlorid und Diisobutyl-aluminiumchlorid in Heptan/Toluol bei 50°C unter Luftausschluß. Im Gegensatz zu ähnlichen Reaktionen mit Methyl- oder Äthyl-aluminium-Verbindungen entsteht dabei kein Al-Ti-Komplex, sondern nur die reduzierte Titan-Verbindung. I ist außerordentlich empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Luftsauerstoff. Die bei 20°C violetten Kristalle sind unlöslich in Kohlenwasserstoffen; sie geben eine blaue Lösung in Acetonitril, in dem I monomolekular vorliegt. Die Lösung färbt sich beim Abkühlen auf -70°C reversibel gelb. I ist allein kein Katalysator für die Äthylen-Polymerisation und auch im Verein mit Diisobutyl-aluminiumchlorid nur relativ schwach aktiv, was auf das Vorliegen von nur Ti(III) zurückgeführt wird. (J. Amer. chem. Soc. 83, 581 [1961]). — Se. (Rd 656)

Das Tautomeriegleichgewicht der konjuguierten Säure von 4-Dimethylamino-azobenzol (I) untersuchten I. Gränacher, H. Suhr, A. Zenhäusern und H. Zollinger mittels der Kernresonanz. Durch die Protonenaufnahme wird der $N\text{-CH}_3$ -Peak nach kleinerem Feld verschoben, ferner erleiden die Peaks der Ringprotonen in 2.6- bzw.



3.5-Stellung eine Verschiebung. Die Spektren beweisen, daß in 3'-Nitro-3-methyl-4-dimethylamino-azobenzol, dessen Dimethylamin-Gruppe wegen des benachbarten Substituenten aus der Ringebene herausgedreht ist, das Proton bevorzugt an das $\gamma\text{-N}$ -Atom gebunden ist, während in I selbst das Gleichgewicht auf die Seite des $\beta\text{-NH}$ verschoben ist. Ein $N\text{-H}$ -Peak wurde nicht beobachtet, vermutlich wegen der Schnelligkeit des Protonenaustauschs. (Helv. chim. Acta 44, 313 [1961]). — Ko. (Rd 670)

Synthesen organischer Phosphor-aluminium-Verbindungen und die Möglichkeiten ihrer Umwandlung zu Polymeren beschrieben K. A. Andrianov et al.:



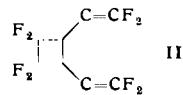
Nach Hydrolyse von I entsteht dann, vermutlich durch Polykondensation:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{H}_3\text{C})\text{P}(\text{O})(\text{O})\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_5)-\text{O}-(\text{H}_3\text{C}\text{O})\text{Al}-\text{O}-(\text{O})\text{P}(\text{CH}_3)\text{OC}_6\text{H}_5$. Es handelt sich um harte, butanol-lösliche Stoffe, die beim Trocknen aus der Lösung zerbrechliche Filme hinterlassen. (J. allg. Chem. (russ.) 31, 228 [1961]). — Ak. (Rd 682)

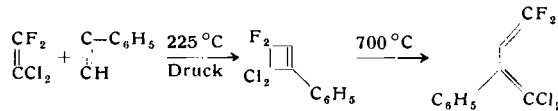
Phenylphosphonsäureester aus Arinen und Alkylphosphiten erhalten C. E. Griffin und N. T. Castellucci. Behandelt man äquimolare Mengen Natrium-diethylphosphit und o-Fluorbenzol in wasserfreiem Tetrahydrofuran mit Magnesium, so entsteht Phenylphosphonsäure-diäthylester (I) in 41% Ausb. Als Nebenprodukt fanden sich etwa 5% Triphenyl. Auch Triäthylphosphit ergab unter diesen Bedingungen I in 21% Ausb., außerdem entstand Äthylbromid. Diphenylphosphinsäure-äthylester lieferte Phosphinoxyd (Ausb. 17%). (J. org. Chemistry 26, 629 [1961]). — Ko. (Rd 667)

Fluorierte Diene gewinnen J. L. Anderson, R. E. Putnam und Mitarbb. auf verschiedenen Wegen. 3.3.4.4-Tetrafluor-cyclobuten, aus C_2H_2 und $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$, lagert sich bei $550-750^\circ\text{C}$ (10 Torr,

100 % Ausb.) in 1.1.4.4-Tetrafluorbutadien (I), $Kp 4^\circ\text{C}$, um. I reagiert mit Natriumäthoxylat und gibt bei nachfolgender Hydrolyse Bernsteinsäure. Trifluorperessigsäure überführt I in Fumarsäure. Erhitzen von I auf 175°C führt in 1.2-Addition zu einem Dimeren (II) neben wenig Trimeren und Polymer. Aus I und

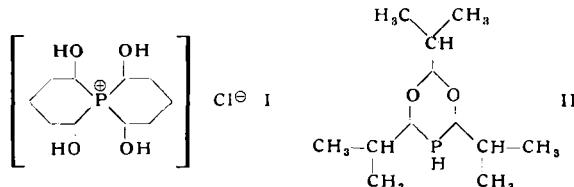


$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ oder Acrylnitril entstehen ausschließlich Cyclobutane in 1.2-Addition. Die angeführte Pyrolyse-Reaktion ist allgemein anwendbar; aus Fluor-chlor-cyclobutenen entstehen Fluor-chlorbutadiene, gegebenenfalls substituiert wie in:



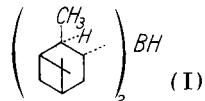
1.1.2-Trifluor-3-trifluormethyl-butadien (III) wird in einer fünfstufigen Synthese ausgehend von $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ und Acrylnitril gewonnen. Verseifung des entstehenden 1.1.2.2-Tetrafluor-3-cyan-cyclobutans zur entsprechenden Carbonsäure (95 % Ausb.), Umsetzung mit SF_4 zum Trifluormethylcyclobutan (130°C , 16 h, Druck, Ausb. 67 %, $Kp 62^\circ\text{C}$) und Abspaltung von HF mit KOH führt zu 1-Trifluormethyl-2.3.3-trifluor-cyclobuten-2 (100 %, in Parafinöl, 72 % Ausb., $Kp 35^\circ\text{C}$), das bei 700°C (5 Torr) zu III ($Kp 39^\circ\text{C}$, Ausb. 58 %) pyrolysiert. 2,3-Bis-(trifluormethyl)-1.3-butadien (IV) ist durch eine umgekehrte Diels-Alder-Reaktion aus 1,2-Bis-(trifluormethyl)cyclohexen zugänglich (800°C , 5 Torr, 44 % Ausb., $Kp 61^\circ\text{C}$), neben Äthylen. Das Ausgangsmaterial wird aus Bis-(trifluormethyl)acetylen und Butadien über 1,2-Bis-(trifluormethyl)-cyclohexadien-1.4 (28°C , 48 h, Druck, 94 % Ausb.) erhalten, das mit H_2/Pt bei 40°C exotherm in 1,2-Bis-(trifluormethyl)-cyclohexen (94 % Ausb.) übergeht. III und IV lassen sich durch freie Radikale polymerisieren. (J. Amer. chem. Soc. 83, 382, 386, 389, 391 [1961]). — Se. (Rd 634)

Spiro-phosphonium-Salze gewinnen S. A. Bruckler und V. P. Wystrach aus Dialdehyden und PH_3 in mineralsaurer Lösung. Aus Phosphin und Glutardialdehyd in Tetrahydrofuran/konz. HCl wird bei 20°C (2 h) 1.5.7.11-Tetrahydroxy-6-phosphonia-spiro[5.5]-undecan-chlorid (I) in 65 % Ausb. erhalten; $Fp 168^\circ\text{C}$ (Zers.). Sucein-



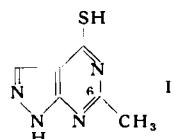
dialdehyd gibt das entspr. Spirononan in 34 % Ausb. Mit n-Alkylaldehyden reagiert PH_3 zu Tetrakis-(1-hydroxyalkyl)-phosphonium-Salzen (98–100 % Ausb.). α -Verzweigte Aldehyde liefern Phospho-dioxane, so Isobutyraldehyd, mit dem in 78 % Ausb. 2,4,6-Tri-isopropyl-1.3-dioxa-5-phospho-cyclohexan (II), $Kp_{14} 110^\circ\text{C}$, entsteht. II ist wie die entspr. Verbindung aus 2-Äthylhexanal eine stabile, mild riechende Flüssigkeit. (J. Amer. chem. Soc. 83, 168 [1961]). — Se. (Rd 627)

Hydroborierung zur asymmetrischen Synthese von Alkoholen hoher optischer Reinheit benutzen H. C. Brown und G. Zweifel. Als Reagenz wird aus α -Pinen gewonnenes Di-isopino-camphenylboran (I) verwendet:



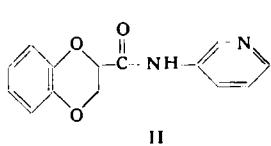
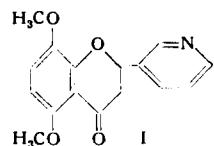
(zu 75 ml 1m NaBH_4 -Lösung in Diäthylenglykol-dimethyläther werden 0,1 Mol BF_3 -Ätherat mit 0,2 Mol α -Pinen bei 0°C gegeben.) Bei 0°C wird *cis*-2-Buten mit I umgesetzt. Nach Oxydation mit alkalischem H_2O_2 bei 30°C wird 2-Butanol in 90 % Ausb. und 87 % optischer Reinheit isoliert, $[\alpha]_D^{20} = -11.8$. In gleicher Weise lassen sich 3-Hexanol aus *cis*-3-Hexen (81 % Ausb., 91 % opt. Reinheit) und *exo*-Norborneol aus Norbornen (62 % Ausb., opt. Reinheit 83 %) erhalten. *Trans*-Olefine und stark gehinderte Olefine reagieren mit I nur langsam. (J. Amer. chem. Soc. 83, 487 [1961]). — Se. (Rd 630)

Ankondensierte 4-Mercapto-pyrimidine stellen *E. C. Taylor* und *J. A. Zolotowicz* in einer einstufigen Reaktion dar. Es werden α -Amino-nitrile mit Thioamiden in trockenem mit HCl gesättigtem Alkohol umgesetzt, das Solvens abgedampft und der Rückstand mit Alkali behandelt. Schließlich wird wieder angesäuert. Der



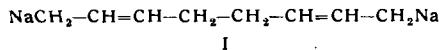
Ringschluß erfolgt während der Alkalibehandlung. Aus 3-Amino-4-cyan-pyrazol und Thioacetamid entsteht so 4-Mercapto-6-methyl-pyrazolo-[3,4-d]pyrimidin (I). Durch Wahl geeigneter Thioamide lassen sich unterschiedliche Substituenten in die 6-Stellung einführen. (J. Amer. chem. Soc. 83, 248 [1961]). —Se. (Rd 626)

Neue Verbindungen, die das Zentralnervensystem beeinflussen, synthetisierte *J. Koo*. 5,8-Dimethoxy-2-pyridyl-(3')-chromon (I) dämpft das Zentralnervensystem. Man erhält die Verbindung aus 2,5-Dimethoxy-6-hydroxy-acetophenon und Nicotinsäure-äthylester. Bei Mäusen reduziert die orale Applikation von 50 mg I/kg die spontanen Bewegungen und verlängert eine Evipan-Narkose



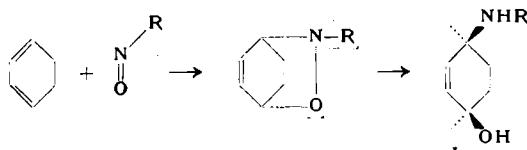
um das 3- bis 4-fache. Dagegen sind 110–200 mg Meprobamat/kg erforderlich, um den gleichen Effekt hervorzurufen. —Interessanterweise hat die strukturell ähnliche Verbindung II die entgegengesetzte Wirkung: sie stimuliert das Zentralnervensystem. Bei Hunden und Katzen rufen 5 mg II/kg rascheres und tieferes Atmen hervor. (J. org. Chemistry 26, 635 [1961]). —Hg. (Rd 646)

Eine neue Synthese für Dicarbonsäuren fanden *C. E. Frank* und *W. E. Foster*: Man dimerisiert Butadien durch Einleiten in eine Suspension fein verteilter Natriums zum (leicht entzündlichen) Octa-2,6-dien-1,8-dinatrium (I), setzt dieses mit CO_2 um und



hydriert das Reaktionsgemisch. Es entstehen nebeneinander 2-Äthylsuberinsäure, Sebacinsäure und 2,5-Diäthyl-adipinsäure im Verhältnis 5:3,5:1. Die Gesamtausbeute bezogen auf Butadien beträgt etwa 90 %. Nur Sebacinsäure läßt sich aus dem Gemisch leicht abtrennen. Die Reinigung der beiden anderen C_{10} -Dicarbonsäuren ist schwieriger. —Ähnlich lassen sich 2,5-Diphenyl-adipinsäure und 2,5-Dimethyl-2,5-diphenyl-adipinsäure aus Styrol bzw. α -Methylstyrol gewinnen. (J. org. Chemistry 26, 303, 307 [1961]). —Hg. (Rd 647)

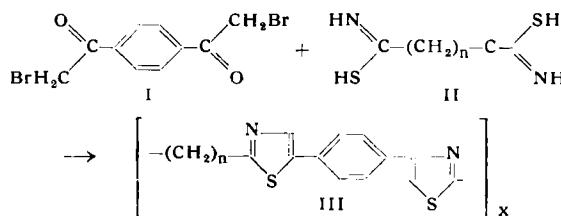
Alcyclische eis-1,4-Aminoalkohole (I) gewinnt man nach *G. Kresze* und *Gerhard Schulz* durch Diels-Alder-Reaktion von Cycloalkyl-dienen mit Nitroso-Verbindungen und reduktive Spaltung der Addukte:



Cyclopentadien reagiert leichter als Cyclohexadien, die ätherische Lösung wird bei 0 °C schon innerhalb 1 h entfärbt. Cycloheptadien reagiert nicht, Cycloheptatrien bildet das Addukt langsam und nur mit mäßiger Ausbeute. Die Spaltung des Adduktes zum Aminoalkohol gelingt mit Zn/Essigsäure oder mit H_2/Pt . Bei der katalytischen Hydrierung verschwindet aber auch die Doppelbindung, und neben dem Aminoalkohol bildet sich das zwischen N und O nicht gespaltene Dihydro-Derivat des Adduktes. (Tetrahedron 12, 7 [1961]). —Hg. (Rd 664)

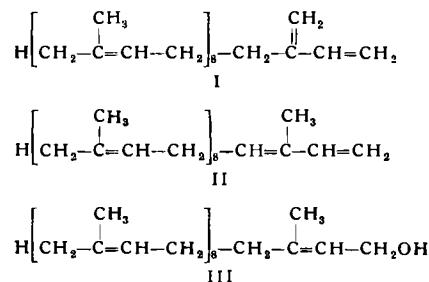
Eine allgemeine Synthese für β -Lactone fanden *E. Testa* et al.: man diazotiert eine α -substituierte β -Aminosäure bei 0 °C in 25-proz. wässriger Essigsäure. Das α -substituierte β -Lacton scheidet sich als flüssige oder niedrigschmelzende Verbindung ab. Die Ausbeuten schwanken zwischen 20 und 60 %. (Liebigs Ann. Chem. 639, 166 [1961]). —Hg. (Rd 609)

Polymere mit Thiazol-Ringen in der Kette stellten *J. E. Mulvaney* und *C. S. Marvel* dar: sie kondensierten p-Bis-(bromacetyl)-benzol (I) mit Dithiocarbonamiden (II). Man gibt die Komponenten in Essigsäure oder Dimethylformamid zusammen und erhitzt



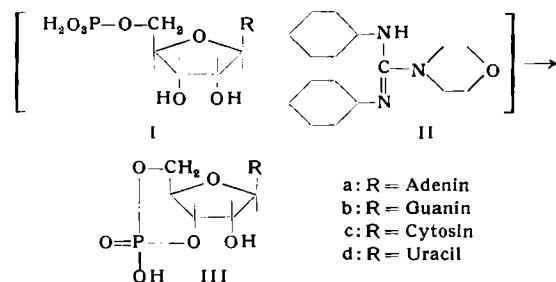
mehrere Stunden. Die Polymere fallen aus. Sie haben die Struktur III und Molekulargewichte zwischen 5000 und 6000. Sie lösen sich nur in starken Säuren (H_2SO_4) und sind bis 300 °C stabil. (J. org. Chemistry 26, 95 [1961]). —Hg. (Rd 603)

Langkettige ungesättigte Verbindungen aus Zigarettenrauch isolierten *A. Rodgman*, *L. C. Cook* und *S. S. Mims*. Sie chromatographierten die in Hexan lösliche, basenfreie Fraktion des Rauches und erhielten die Solanese-Verbindungen I und II. Deren Struktur wurde durch Hydrierung (10 Doppelbindungen) sowie durch



Synthese (Dehydratisierung von Solaneshol (III) oder Pyrolyse von Solaneshol-acetat) bewiesen. Aus 1000 gerauchten Zigaretten entstehen etwa 60 mg I und II. Es wird angenommen, daß Solaneshol und Solaneshol-ester die im Tabak enthaltenen Vorstufen der Verbindungen I und II sind. (J. org. Chemistry 26, 497 [1961]). —Hg. (Rd 649)

Zur Synthese cyclischer Ribonucleosid-3',5'-phosphate beschreiben *H. G. Khorana* et al. ein allgemein anwendbares Verfahren: man setzt das Salz aus einem Ribonucleosid-5'-phosphat (I) und der Verbindung II mit Dicyclohexyl-carbodiimid in Pyridin um (äußerst langsames Eintropfen der Salzlösung). Mit 60–85 % Ausbeute ließen sich so IIIa–d gewinnen. In den Purin-Derivaten IIIa, b ist die glykosidische Bindung hydrolysebeständiger, in IIId



ist sie labiler als in den zugrundeliegenden Ribonucleosiden. Ba^{2+} -Ionen katalysieren die alkalische Hydrolyse des am Ribose-Ring trans-ständigen Phosphat-Ringes. Nucleosid-3'-phosphat und Nucleosid-5'-phosphat entstehen nebeneinander im Verhältnis 1:5. (J. Amer. chem. Soc. 83, 698 [1961]). —Hg. (Rd 651)

δ -Hydroxy- γ -oxo-1-norvalin, ein neues antituberkulöses Antibiotikum, konnte von *A. Miyaka* aus der Kulturfüssigkeit von *Streptomyces akiyoshiensis novo sp.* gewonnen werden. Die Verbindung wurde mittels Chromatographie an stark sauren Ionenaustauschern, z. B. Amberlit IR-120, isoliert und durch Umkristallisation aus Aceton/Wasser gereinigt (farblose Nadeln). Sie besitzt starke Aktivität gegen pathogene Tuberkelbazillen, inklusiv solcher Stämme, die gegen Streptomycin, Isonicotinsäurehydrazid und andere antituberkulöse Antibiotika und Chemotherapeutica resistent sind. 16 Homologe wurden synthetisiert und ihre in-vitro-Aktivität gegen *M. tuberculosis* getestet; bereits eine geringe strukturelle Abweichung hebt die Aktivität auf. (Chem. pharm. Bull. Japan 8, 1071 [1960]). —De. (Rd 678)