



Abb. 6. Pseudogipfel ( $\downarrow$ ) des inaktiven Lösungsmittels (Äther, 1) neben echtem  $^3\text{H}$ -Gipfel (Toluol- $^3\text{H}$ , 2). 20  $\mu\text{l}$  Äther, 20  $\mu\text{l}$  Toluol- $^3\text{H}$

ders praktische Radiogaschromatographie mittels Durchfluß-Ionisationskammer. Bei Vorhandensein eines Flüssigkeits-Szintillations Spektrometers ist eine Kontrolle leicht möglich, indem der Gasaustritt der Durchfluß-Ionisationskammer über eine Teflon-Schlauchverbindung bei Beginn der gaschromatographischen und Ionisationskammer-Gipfel in Flüssigkeits-Szintillations-Fläschchen mit Toluol oder Toluol/Äthanol usw. (je nach den Löslichkeitseigenschaften der erwarteten Fraktionen) plus organischem Szintillator getaucht wird. Die Fläschchen stehen in Bohrungen in einem Plexiglas-Block, der einfach unter dem starr befestigten Teflonschlauch entlang geschoben wird. Man kann so innerhalb von Minuten feststellen, ob es sich bei den Gipfeln um echte oder um Pseudopeaks handelt. Diese Methode ist billiger als die Anschaffung des Zusatzgerätes (Abb. 1) mit Anthracenröhrchen (Packard TRI CARB Gas Fraction Collector, model 830) und gestattet

die Übernahme der Ionisationskammer-Aktivitätskurve unter Ersparnis der nicht unbeträchtlichen Arbeit, aus den Aktivitäten der Anthracen-Röhrchen ein dimensionsgetreues, zur Wärmeleitfähigkeitskurve passendes Aktivitätsdiagramm auftragen zu müssen.

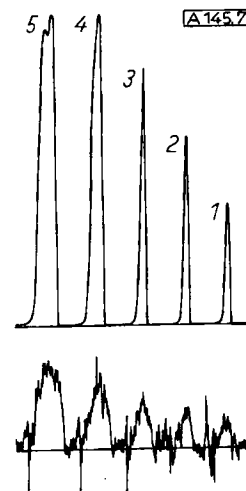


Abb. 7. Zunehmende Höhe des Pseudogipfels von Benzol bei wachsendem Injektionsvolumen (Silicon auf Sterchamol, 1 m, 100°C). 1 = 15  $\mu\text{l}$ ; 2 = 30  $\mu\text{l}$ ; 3 = 45  $\mu\text{l}$ ; 4 = 60  $\mu\text{l}$ ; 5 = 75  $\mu\text{l}$

Durch Verbinden des Schreibers mit einem Integrationszusatz, wie sie vom Handel in zahlreichen Modellen angeboten werden (z. B. Integratron, Integracord, Integramot, Intemocord)<sup>†</sup>, ist es bei vorheriger Eichung mit dem verwandten Isotop und Einhalten eines konstanten Trägergasstromes möglich, die den aktiven Fraktionen zukommenden Aktivitäten abzulesen.

Eingegangen am 17. April 1961 [A 145]

## Zuschriften

### Nicht-enzymatische Synthese von Polysacchariden, Nucleosiden und Nucleinsäuren\*)

Von Prof. Dr. G. SCHRAMM, Dr. H. GRÖTSCHE und Dipl.-Chem. W. POLLMANN

Max-Planck-Institut für Virusforschung, Tübingen

Schramm und Wissmann<sup>1)</sup> beschrieben eine Synthese von Polypeptiden, bei der die Aminokomponente durch Umsetzung mit Polyphosphorsäureester aktiviert wird. Das Verfahren eignet sich auch zur Polykondensation von Oligopeptiden<sup>1)</sup> und Aminosäuren. Vorteilhaft sind die sehr milden Reaktionsbedingungen. Racemisierung wurde nicht beobachtet.

Auch Hydroxylgruppen lassen sich mit Polyphosphorsäureester aktivieren. Läßt man z. B. Glucose in Dimethylformamid und in Gegenwart von Polyphosphorsäureester auf Methylglucose einwirken, so erhält man — nach Abspaltung der Methylgruppe — Cellobiose (Ausbeute etwa 40 %). Auffallend ist der sterisch einheitliche Verlauf der Reaktion.

Zucker mit freier Carbonylfunktion reagieren in einem inerten Lösungsmittel und in Gegenwart von Polyphosphorsäureester zu hochmolekularen Polyglykosiden, in denen die Zuckerreste überwiegend einheitlich und linear miteinander verknüpft sind. Glucose bildet in Dimethylformamid-Lösung mit etwa 40 % Ausbeute ein Polyglucosid mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 50000, das jedoch zum Teil phosphoryliert ist. Diese Phosphorylierung läßt sich unterdrücken, wenn man in Formamid-Lösung arbeitet. Unter diesen Bedingungen entsteht aus Glucose mit 15 % Gesamtausbeute ein phosphatfreies Polyglucosid (Molegewicht etwa 50000,  $[\alpha]_D = 16^\circ$ ), dessen Konstitutionsermittlung noch im Gang ist. Beim Abbau mit Perjodat verbraucht es 1 Mol  $\text{NaJO}_4$ , was zu erwarten ist, wenn nur 1 $\rightarrow$ 4-glucosidische Verknüpfungen vorliegen. Ketosen (z. B. Fructose) sowie Pentosen lassen sich gleichfalls polykondensieren. So wurde aus Ribose ein Polyribosid mit dem Molekulargewicht 40000 und dem spezifischen Drehwert  $+35^\circ$  hergestellt, in dem nach bisherigen Untersuchungen die Ribosereste  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 5 verknüpft sind. Das Verfahren liefert einheitliche Produkte, auch empfindliche Polyglykoside können dargestellt werden, und geringe Mengen Wasser stören nicht.

Nucleoside gewinnt man mit Polyphosphorsäureester in einem Reaktionsschritt aus freiem Zucker und Purin- oder Pyrimidinbase. Desoxyribose liefert mit 30 % Ausbeute 2'-Desoxyadenosin, das in allen Eigenschaften mit dem natürlichen Produkt übereinstimmt. Ribose reagiert mit Adenin in guter Ausbeute zum Adenosin. Als Nebenprodukte treten geringe Mengen 2'- und 3'-Adenylsäure auf.

Setzt man Apurinsäuren (d. h. Nucleinsäuren, aus denen ein Teil der Purine abgespalten wurde) mit Purinen oder Pyrimidinen und Polyphosphorsäureester um, so werden die Lücken mehr oder weni-

ger quantitativ gefüllt. Pyrimidine werden langsamer eingebaut als Purine. Die Reaktion gelingt nicht nur in Dimethylformamid, sondern auch — allerdings mit geringerer Ausbeute — in wäßriger Lösung. Damit ergibt sich die Möglichkeit, in der Zelle Desoxyribonucleinsäure in definierter Weise abzuändern und die Auswirkung der Änderung des Basenmusters auf die Genfunktion zu untersuchen. Entsprechende Versuche sind im Gang.

Nucleinsäuren schließlich erhält man bei der Reaktion von Nucleotiden mit Polyphosphorsäureester ohne Lösungsmittel (50–60°C). Auch die empfindlichen 2'-Desoxynucleotide können polykondensiert werden. Molegewichte der Produkte liegen zwischen 15000 und 50000. Mehrere Versuche ergaben, daß zumindest überwiegend die Konfiguration der natürlichen Nucleinsäuren entsteht. So lassen sich die synthetischen Polyribonucleotide, soweit sie Pyrimidin-nucleotide enthalten, durch Pankreas-Ribonuclease spalten, was nicht der Fall sein dürfte, wenn sie überwiegend die unnatürliche 2'-3'- oder 2'-5'-Verknüpfung aufwiesen. Im Elektronenmikroskop beobachtet man lange Fäden, die der natürlichen Ribonucleinsäure gleichen.

Aus den Versuchen von Rich<sup>2)</sup> ist bekannt, daß sich enzymatisch hergestellte Polyadenylsäure mit der hierzu komplementären Polyuridylsäure unter Erniedrigung der Extinktion zu einer Doppelhelix zusammenfügt. Den gleichen Effekt beobachtet man beim Vermischen synthetischer Polyadenylsäure mit synthetischer Polyuridylsäure. Interessanterweise beschleunigt Polyadenylsäure die Polykondensation von Uridylsäure auf mehr als das 10-fache. Polyuridylsäure zeigt diesen Effekt nicht. Diese gegenseitige Beeinflussung komplementärer Nucleotidstränge bildet die experimentelle Grundlage für eine Theorie über die Entstehung selbstvermehrungsfähiger Systeme im Laufe der Erdgeschichte.

Eingegangen am 20. Juli 1961 [Z 126]

\*) Eine ausführliche Mitteilung erscheint demnächst in dieser Zeitschrift. — <sup>1)</sup> G. Schramm u. H. Wissmann, Chem. Ber. 91, 1073 [1958]. — <sup>2)</sup> G. Felsenfeld u. A. Rich, Biochem. biophysica Acta 26, 437 [1957].

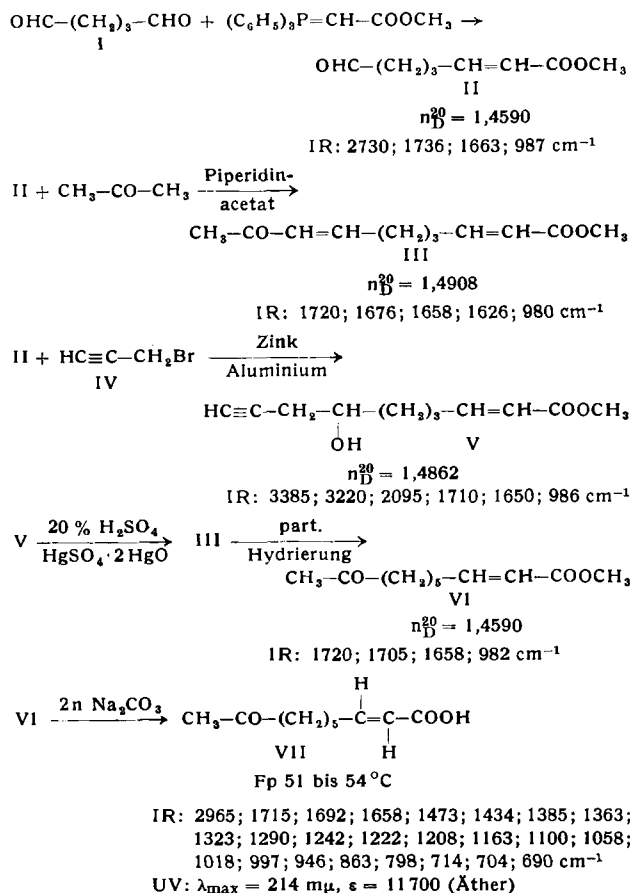
### Neue Synthesen der „Königinnen-Substanz“

Von Priv.-Doz. Dr. K. EITER

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer A.-G., Leverkusen

Die als „Königinnen-Substanz“ bekannte 2-trans-Decenon-(9)-säure-(1) (VII) ist eine von der Königin der Honigbienen (*apis mellifera*) sezernierte Verbindung, die in sehr geringen Konzentrationen die Weiselzellenbildung unterbindet. Für diese Substanz sind bisher zwei Synthesen veröffentlicht worden<sup>1)</sup>.

Wir haben den gut zugänglichen Glutarialdehyd I in einer Wittig-Reaktion mit Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen einseitig in fast theoretischer Ausbeute zum 2-Heptenal-(7)-säuremethylester-(1) (II) umgesetzt. Von II aus führten zwei Reaktionsfolgen zur Königinensubstanz<sup>2</sup>):



II ließ sich mit Aceton nach Knoevenagel nur in schlechten Ausbeuten zum 2,7-Decadienon-(9)-säuremethylester-(1) (III) kondensieren. Die  $\Delta^7$ -Doppelbindung von III war so reaktionsfähig, daß sie schon mit vergiftetem Palladium-Katalysator (z. B. Lindlar-Katalysator) zum 2-Decenon-(9)-säuremethylester-(1) (VI) hydriert werden konnte.

Im zweiten Syntheseverfahren haben wir II mit Propargylbromid (IV) und Zink nach Reformatsky oder mit der aluminiumorganischen Verbindung des Propargylbromids IV zum 2-Decenin-(9)-ol-(7)-säuremethylester-(1) (V) in 60 % Ausbeute umgesetzt. Bei der weiteren Reaktion von V mit verdünnter Schwefelsäure und katalytischen Mengen basischen Quecksilber-II-sulfats konnte nach kurzem Erhitzen in homogener Lösung in 60 % Ausbeute III erhalten werden; Wasserabsplaltung und -anlagerung erfolgten also in einer Reaktion. Die Partialhydrierung von III lieferte wieder VI. Verseifung mit 2n Natriumcarbonat-Lösung in Dioxan ergab quantitativ 2-Decenon-(9)-säure-(1), aus der die 2-trans-Verbindung VII mit allen chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie sie für diese Substanz in der Literatur angegeben wurden, allerdings nur in 40 % Ausbeute abgetrennt werden konnte.

Eingegangen am 24. Juli 1961 [Z 132]

<sup>1</sup>) R. C. Callow u. N. C. Johnston, Bee World 47, 152 [1960]; M. Barbier, E. Lederer u. T. Nomura, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 257, 1133 [1960]. — <sup>2</sup>) K. Eiter, DBP. angemeldet.

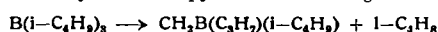
## Neue Darstellungsmethode für Bormethyl-Verbindungen

Von Dr. R. KÖSTER und Dr. W. LARBIG

Maz-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Bei der Pyrolyse von Bortrialkylen und Alkyldiboranen erhält man nicht nur Bor-Heterocyklen<sup>1</sup>), sondern auch Bortrialkyle mit Methyl-Gruppen am Bor. Diese bilden sich bevorzugt dann, wenn die Alkyl-Ketten am Bor nur wenige C-Atome enthalten.

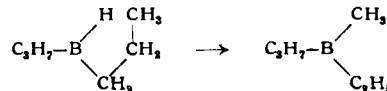
Bor-tri-isobutyl spaltet oberhalb 300°C i-Buten ab und wandelt sich in Methyl- und Propyl-bor-Verbindungen um.



Entsprechend entstehen bei der Pyrolyse aus Propyl-Gruppen am Bor je eine borständige Methyl- und Äthyl-Gruppe. Äthyl-Gruppen werden in Methyl-Gruppen gespalten. Bortripropyl liefert daher Methyl-äthyl-propylborane, aus Bortriäthyl bzw. Äthyl-diboranen werden Methyl-äthylborane gebildet.

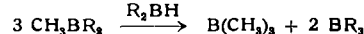
Erhitzt man die Bortrialkyle nicht in geschlossenen Gefäßen, sondern leitet sie in Dampfform kurzzeitig durch auf 300–400°C erhitzte Röhren<sup>2</sup>), so verlaufen die Spaltungen besonders glatt und übersichtlich. Die entstehenden Olefine werden so nicht weiter verändert, unerwünschte Nebenreaktionen (Bildung von Alkanen und höhermolekularen Boralkylen) treten praktisch nicht ein.

Die Pyrolyseprodukte sind frei von Verbindungen mit B–H-Bindungen. Borwasserstoff-Verbindungen treten jedoch als Zwischenprodukte bei der thermischen Behandlung auf. Aus ihnen bilden sich die Methylbor-Verbindungen infolge C–C-Spaltung, z. B.:



Bei der Versuchsdurchführung (vgl. Beispiel) ist es vorteilhaft, nur einen Teil (etwa ein Drittel) z. B. aller C<sub>4</sub>-Reste im B(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> in je eine borständige Methyl- und Propyl-Gruppe umzuwandeln. Man vermeidet dadurch weitgehend Nebenreaktionen. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ. Da unter den Versuchsbedingungen Alkyl-Austausch am Bor<sup>3</sup>) erfolgt, isoliert man nach der Pyrolyse immer Gemische der Bortrialkyle. Propyl-Reste bestehen dabei aus n- und iso-Propyl-Gruppen (thermische Gleichgewichtsmischung<sup>4</sup>)).

Aus diesen Gemischen kann man nach Zugabe katalytisch wirksamer B–H-Verbindungen<sup>3,4</sup>) infolge Disproportionierung die niederen Bortrialkyle (etwa Bortrimethyl) leicht herausdestillieren, z. B.:



Nach Abtrennung der Methylbor-Anteile als Bortrimethyl kann die Mischung erneut verwendet werden.

### Beispiel:

1,95 kg (10,7 Mol) Bor-tri-isobutyl werden in etwa 20 min durch ein auf 350°C erhitztes Stahlrohr<sup>1</sup>) (wirksame Länge = 10 m; lichte Weite = 5 mm, Wandstärke = 0,5 mm) geleitet (Druck im Reaktor 4 atm; Verweilzeit etwa 0,3 sec). Die am Ende der Apparatur kondensierte Flüssigkeit (1,9 kg) hat bei etwa 11 % Umsatz folgende Zusammensetzung (gaschromatographische Analysen):

- |                        |                                 |
|------------------------|---------------------------------|
| a) Kohlenwasserstoffe: | 14 g Propen                     |
|                        | 185 g i-Buten                   |
|                        | 4 g Hexene                      |
|                        | 4 g Isobutan                    |
| b) Bortrialkyle:       | 15 g Dimethyl-isobutyl-bor      |
|                        | 73 g Methyl-propyl-isobutyl-bor |
|                        | 354 g Methyl-dl-isobutyl-bor    |
|                        | 41 g Dipropyl-isobutyl-bor      |
|                        | 320 g Propyl-dl-isobutyl-bor    |
|                        | 836 g Bor-tri-isobutyl          |

- c) Rückstand (nach der Destillation): 50 g

Eingegangen am 28. Juli 1961 [Z 129]

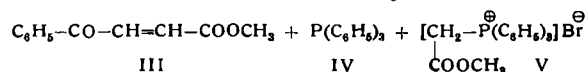
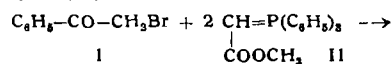
<sup>1</sup>) R. Köster u. G. Rotermund, Angew. Chem. 72, 138, 563 [1960]. — <sup>2</sup>) K. Zosel, Brennstoff-Chem. 41, 321 [1960]. — <sup>3</sup>) R. Köster u. G. Schomburg, Angew. Chem. 72, 567 [1960]. — <sup>4</sup>) R. Köster u. G. Griaznov, ebenda 73, 171 [1961].

## Darstellung von $\alpha,\beta$ -ungesättigten $\gamma$ -Ketosäureestern

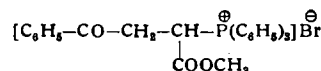
Von Dr. H. J. BESTMANN und Dr. HEINZ SCHULZ

Institut für Organische Chemie der T.H. München

Phenacylbromid (I) reagiert mit Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen (II) folgendermaßen:



Es wird angenommen, daß intermediär aus I und II ein Phosphoniumsalz



entsteht, das durch Einwirkung eines zweiten Moleküls II als Base einem Hofmannschen Abbau zu III, Triphenylphosphin (IV) und dem Phosphoniumsalz V unterliegt.

IV entsteht in einer Ausbeute von 91 %. Aus V kann das Ausgangsyld II erneut dargestellt werden. Analog erhält man aus Bromaceton und II Acetylacrylsäuremethylester, Fp 60°C.

Eingegangen am 30. Juli 1961 [Z 128]