

stehen hierdurch erhebliche Schwierigkeiten. Das Grundgerüst des Bitterstoffes hat isoprenoiden Aufbau. Die Selen-Dehydrierung liefert als Hauptprodukt ein kristallines 1,7-disubstituiertes Phenanthren und ein Phenanthrol-Derivat, die noch nicht beschrieben wurden. Daneben werden geringe Mengen eines ölichen Naphthalin-Derivates erhalten. Eine hypothetische Arbeitsformel wurde zur Diskussion gestellt.

### Synthese einiger in Pflanzen gefundener Thiophen-Derivate

L. Hörner, Münster/Westf.

Aus 1,4-disubstituierten Butadiinen lassen sich in schwach alkalischen Medium zwischen 20 und 60 °C mit Schwefelwasserstoff 2,5-substituierte Thiophen-Derivate in guter Ausbeute darstellen. So entsteht aus dem Hexadien-(2,4) das 2,5-Dimethylthiophen, aus dem 1,4-Diphenylbutadien das 2,5-Diphenylthiophen [1] und aus dem 1,4-Dithienylbutadien das  $\alpha$ -Terthienyl, das von L. Zechmeister und W. Sease [2] in der *Tagetes erecta* gefunden wurde. Aus Diacetylen läßt sich das Thiophen selbst darstellen.

Alkine mit 3-Acetylen-Bindungen gehen ebenfalls diese Reaktion ein: Aus der Decaen-2-triin-4,6,8-säure(1) entsteht die  $\beta$ -(5-Propinyl-thienyl-(2))-acrylsäure, die nach E. Guddal und N. A. Sörensen [3] als Methylester in *Chrysanthemum vulgare* vorkommt.

Aus dem Octa-triin-2,4,6-ol-1 bildet sich das 5-Propinyl-2-hydroxymethylthiophen, aus dem durch Oxydation mit Mangandioxid der zugehörige Aldehyd erhalten wird. Letzterer wurde von J. H. Birkinshaw und P. Chaplen [4] aus *Daedalea juniperina* isoliert und als Junipal bezeichnet.

### Spaltung tertiärer Amine mit Chlorkohlensäure-äthylester

Joachim Knabe, Braunschweig:

Chlorkohlensäureäthylester (I) ist von J. Gadamer und F. Knoch 1921 als Gruppenreagens auf Tetrahydroisoquinoline in die Alkaloidchemie eingeführt worden. Im Gegensatz zum Hofmann-Abbau, der oft uneinheitlich verläuft, geschieht hier die Ringsprengung unter sehr milden Bedingungen stets durch Lösung der Benzylkohlenstoff-Stickstoff-Bindung und Bildung eines Urethans. Trotzdem ist die Spaltung mit I nur selten angewandt worden, offenbar wegen der großen Schwierigkeiten, die bei der Rückverwandlung N-disubstituierter Urethane in Amine aufraten. Nachdem Vortr. fand, daß solche Urethane mit Lithiumalanat glatt in tert. Amine überführt werden können, hat der Abbau mit I an Interesse gewonnen.

Nach einer älteren Arbeit [5] verläuft die Spaltung tert. Amine mit I dann glatt, wenn eine Benzyl- oder Allyl-amin-Gruppierung vorliegt, zu der in Konjugation ein Elektronenliefernder Substituent vorhanden ist. Vortr. fand an einer Anzahl am Aromaten verschiedenen substituierter tert. Benzylamine, daß dieser Substituent eine o- oder p-ständige Alkoxy-Gruppe sein muß.

Der glatte Verlauf der Spaltung mit I hängt außerdem stark von den Substituenten am Stickstoff ab. So werden z. B. Verbindungen vom Typ des Tetrahydro-berberins von I nicht angegriffen. Untersuchungen an Modellsubstanzen ergaben, daß dafür nicht, wie früher angenommen, ein von zwei Seiten gleichzeitig möglicher Elektronenschub zum Stickstoff hin, der sich gegenseitig aufheben würde, verantwortlich ist. Es hat sich vielmehr gezeigt, daß sterische Faktoren für den Ablauf der Spaltung von großer Bedeutung sind.

[1] K. E. Schulte, J. Reisch u. L. Hörner, Angew. Chem. 72, 920 (1959).

[2] L. Zechmeister u. J. W. Sease, J. Amer. chem. Soc. 69, 273 (1947).

[3] E. Guddal u. N. A. Sörensen, Acta chem. scand. 13, 1185 (1959).

[4] J. H. Birkinshaw u. P. Chaplen, Biochemic. J. 60, 255 (1955).

[5] J. Knabe, Arch. Pharmaz. 289, 479 (1956).

### Die fermentative Oxydation des Rutins

H. Loth, Berlin-Dahlem

Bei der Einwirkung von Peroxidase und Wasserstoffperoxyd auf Rutin besteht der erste Reaktionsschritt in einer Oxydation des Brenzcatechin-Seittringes zum o-Chinon. Durch Messung der Lichtabsorption in Abhängigkeit von der Reaktionszeit war dieser Reaktionsablauf zu belegen. Die Messungen lassen erkennen, daß in der ersten Reaktionsphase zwei Äquivalente Wasserstoffperoxyd verbraucht werden. Die dabei gebildete Substanz ist durch Ascorbinsäure und Titantrichlorid reduzierbar. Als Reduktionsprodukt ist durch spektrophotometrische Messungen und papierchromatographische Analysen Rutin erkennbar. Als erstes Intermediärprodukt tritt also das o-Chinon und nicht irgendein Semichinon des Rutins auf. In wässriger Lösung ist dieses o-Chinon unbeständig, es polymerisiert. Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt mit steigendem pH-Wert zu. Wie die Messungen der Lichtabsorption zeigen, entstehen während der Polymerisation phenolische Gruppen. Papierchromatographisch konnte nach beendigter Polymerisation Rutin nachgewiesen werden. Die Polymerisation muß also mit einer Redoxreaktion gekoppelt sein, bei der ein Teil des Rutin-chinons zum Rutin reduziert wird. Die Messungen der Oxydation des Rutins wurden mit denen der Einwirkung der Peroxidase auf Brenzcatechin verglichen: Der Reaktionsablauf ist bei beiden Substanzen weitgehend analog. Es wird angenommen, daß bei der Bildung der polymeren Substanzen die Verknüpfung der Rutin-Moleküle zwischen den Brenzcatechinringen eingetreten ist.

### Darstellung von Furan- und Pyrrol-Derivaten aus Alkinen

J. Reisch, Münster/Westf.

Bei Kondensation von Propargylmalonester mit  $\alpha$ -Aminopyridin tritt Cyclisierung zum 2,3-(5-Methylfuranano)-4-oxo-homopyrimidazol ein [6]. Es zeigte sich nun, daß viele Verbindungen, die in  $\gamma$ -Stellung zu einer enolisierbaren Carbonyl-Gruppe eine endständige Dreifachbindung besitzen, sich mit Katalysatoren wie  $ZnCO_3$ , konz.  $H_2SO_4$  oder konz.  $H_3PO_4$  in Furan-Derivate überführen lassen. Der Reaktion kommt allgemeine Bedeutung zu, da sie u. a. auch die Synthese von kondensierten Furan-Derivaten gestattet, wenn in einer alicyclischen oder heterocyclischen Verbindung der Propinyl-Rest in o-Stellung zu der enolisierbaren Carbonyl-Gruppe steht. Es konnten z. B. dargestellt werden: Die Methyl-furanopyrone aus den 3-Propinyl-4-hydroxypyronen, das Methyl-furanocyclohexen-2-on-(3) aus 2-Propinylcyclohexandion-(1,3), 2-Methyl-furanouracil aus 5-Propinyl-barbitursäure und die Methyl-furanopyrimidine aus den Propinylhydroxypyrimidinen.

Pyrrol-Derivate lassen sich ebenfalls aus Alkin-Verbindungen herstellen. So entsteht durch Erhitzen von o-Amino-phenyl-propionsäure in Gegenwart geringer Mengen  $Cu(I)$ -chlorid Indol-(2)-carbonsäure.

Disubstituierte Diacetylene lassen sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit primären Aminen oder Ammoniak in 1,2,5-trisubstituierte bzw. 2,5-disubstituierte Pyrrole überführen [7]. Dabei können die Substituenten gleiche oder verschiedene aliphatische, aromatische oder heterocyclische Reste sein. Die Reaktion gestattet es auch, Naturstoffe mit di- bzw. trisubstituierten Pyrrol-Ringen zu synthetisieren.

### Konstellationsermittlung mit Diphenylborinsäure

H. J. Roth, Braunschweig

Die Bildung fünf- oder sechsgliedriger, bor-haltiger, ringförmiger Koordinationsverbindungen aus 1,2- oder 1,3-Alkanolaminen und Diphenylborinsäure (I) hat konstellationsanalytische Bedeutung.

[6] K. E. Schulte u. J. Witt, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 291/63, 298 (1958).

[7] J. Reisch u. K. E. Schulte, Angew. Chem. 73, 241 (1961).