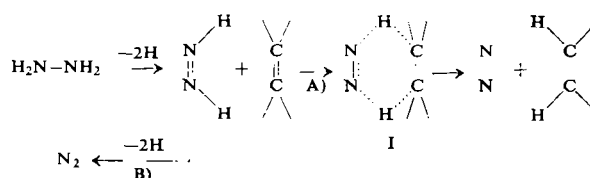


hydriert. Die Übertragung der beiden Wasserstoffatome geschieht stereospezifisch als cis-Addition, was auf einen cyclischen Übergangszustand hinweist [1,9].



Mit Kalium-hexacyanoferrat(III) als Dehydrierungsmittel läßt sich das Verhältnis der Konkurrenzreaktionen A) und B) erfassen [1]. Die Auswertung der Hydrierungskurven verschiedener Olefine führt unter standardisierten Reaktionsbedingungen zu den relativen Hydrierungsgeschwindigkeiten (HG) der Tabelle 1:

Nr.	Olefin	rel. HG
1	Fumarsäure	100
2	Undecensäure	40
3	Maleinsäure	10
4	Methyl-fumarsäure	3
5	Methyl-maleinsäure	0,7
6	trans-Zimtsäure	10
7	cis-Zimtsäure	3
8	p-Dimethylaminozimtsäure	8
9	p-Methoxyzimtsäure	8
10	p-Chlorzimtsäure	8-9
11	p-Nitrozimtsäure	7-11
12	o-Chlorzimtsäure	11
13	α-Methyl-) zimtsäure	1,4
14	β-Methyl-) zimtsäure	1,4

Tabelle 1

Diese Ergebnisse stützen die Formulierung I eines wenig polaren Mehrzentrenprozesses aus folgenden Gründen:

a) Alkylsubstituenten an der Doppelbindung setzen die Hydrierungsgeschwindigkeit stark herab (vgl. 1 und 4; 3 und 5; 6 und 13 bzw. 14).

b) trans-Olefine werden rascher hydriert als cis-Olefine, da nur bei letzteren die gegenseitige Störung der Substituenten im Übergangszustand durch Schrumpfung der Bindungswinkel in Richtung auf 109° zunimmt (vgl. 1 und 3; 6 und 7). Die Substituenteneffekte bei der Diimidreduktion ähneln damit erwartungsgemäß denen der Diensynthese [10].

c) p-Substituenten in der Zimtsäure haben praktisch keinen Einfluß auf die Hydrierungsgeschwindigkeit (vgl. 8 bis 12). Das wird verständlich, wenn der Übergangszustand wenig polar ist und stark auf der Seite der Ausgangskomponenten liegt, wie das nach dem Prinzip von Hammond [11] für stark exotherme Reaktionen (hier ~ 70 kcal/Mol [2]) zu erwarten ist.

Eingegangen am 19. Februar 1962 [Z 221]

[1] Als I. Mitteilung gilt: S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Tetrahedron Letters 11, 353 (1961).

[2] E. J. Corey, W. L. Mock u. D. J. Pasto, Tetrahedron Letters 11, 347 (1961).

[3] F. Aylward u. M. Sawistowska, Chem. and Ind. 1961, 404, 433.

[4] E. E. van Tamelen, R. S. Dewey u. R. J. Timmons, J. Amer. chem. Soc. 83, 3725 (1961).

[5] R. S. Dewey u. E. E. van Tamelen, J. Amer. chem. Soc. 83, 3729 (1961).

[6] E. J. Corey u. W. L. Mock, Privatmitteilung, demnächst in J. Amer. chem. Soc.

[7] E. Schmitz u. R. Ohme, Angew. Chem. 73, 807 (1961).

[8] R. Appel u. W. Büchner, Angew. Chem. 73, 807 (1961).

[9] E. J. Corey, D. J. Pasto u. W. L. Mock, J. Amer. chem. Soc. 83, 2957 (1961).

[10] R. Huisgen, H. J. Sturm u. H. Wagenhofer, Z. Naturforsch., im Druck.

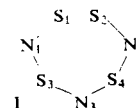
[11] G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 77, 334 (1955).

Die Ringstruktur von Thio-trithiazylnitrat

Von Doz. Dr. Johannes Weiss

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Der Bau des Thio-trithiazyl-Kations, $S_4N_3^+$ [1], konnte im Thio-trithiazylnitrat röntgenographisch bestimmt werden. $S_4N_3NO_3$ kristallisiert monoklin, in der Raumgruppe $C_{2h}^{2h}-P2_1/c$. Die Gitterkonstanten sind: $a = 5,81$ Å, $b = 10,42$ Å, $c = 12,47$ Å, $\beta = 108^\circ$, mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur ergab sich aus 3-dimensionalen Patterson- und Fourier-Synthesen. Das $S_4N_3^+$ -Kation bildet danach einen 7-Ring (I). Ob dieser Ring völlig eben ist, läßt sich noch nicht mit Sicherheit entscheiden.



Die S-N-Abstände wurden im Mittel mit 1,67 Å, der Abstand S_1-S_2 mit 1,94 Å gefunden.

Vorläufige Parameter:

S_1	0,937	0,058	0,124	NO_3^-			
S_2	0,312	0,614	0,311	N	0,340	0,218	0,833
S_3	0,023	0,316	0,004	O_1	0,533	0,167	0,944
S_4	0,648	0,385	0,125	O_2	0,254	0,130	0,783
N_1	0,026	0,173	0,049	O_3	0,313	0,175	0,338
N_2	0,648	0,268	0,180				
N_3	0,854	0,396	0,046				

Eingegangen am 21. Februar 1962 [Z 217]

[1] Über Thio-trithiazyl-Verbindungen vgl. M. Goehring: Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoff-Verbindungen. Scientia Chimica, Bd. 9, Akademieverlag, Berlin 1957.

Isolierung von Substanz P aus Rinderhirn

Von Dr. H. Zuber und Dr. R. Jaques

Forschungslaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Pharmazeutische Abteilung, Basel

Die Isolierung der auf die glatte Muskulatur und den Blutdruck wirkenden Substanz P [1] gelingt mit guten Ausbeuten an „Sephadex“ und „Carboxymethyl-sephadex“.

132 kg Rinderhirn wurden nach Pernow [2,3] extrahiert. Ammoniumsulfat-Fällung des Extraktes ergab ein Rohprodukt (393 g; Aktivität [4] 100–150 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ S. D.). Nach Extraktion mit Eisessig (Rückstand: 273 g; Aktivität 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ S. D.; lösliche Fraktion: 80 g; Aktivität 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ S. D.) wurde die aktive Substanz mit Äther gefällt (39 g; Aktivität 10–15 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ S. D.). Der in 0,1 N Essigsäure gelöste Niederschlag wurde wiederholt an Sephadex G-25 [5] fraktioniert (vereinigte aktive Fraktionen: 3,0 g; Aktivität 1–2 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ S. D.). Adsorption der basischen Anteile der Sephadex-Fraktion an Oxycellulose und Elution mit Monochloressigsäure ergab eine weitere etwa 3-fache Anreicherung (1,16 g; Aktivität 0,5–1,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ S. D.). Das Gemisch der basischen Substanzen (vor allem basische Polypeptide) wurde durch wiederholte Chromatographie an Carboxymethyl-Sephadex (C-25) [5] weitgehend getrennt:

Säule I	Ausgangssubstanz	900 mg	Aktivität	0,5–1,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ S. D.
	Hauptfraktion	20 mg	Aktivität	0,03 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ S. D.
Säule II	Hauptfraktion	2,9 mg	Aktivität	5–10 ng/cm^3 S. D. [6]

Eine weitere Reinigung gelang durch Hochspannungselektrophorese bei pH 9,5 (Aktivität 3 ng/cm^3 S. D.).

Die Substanz P, deren biologische Aktivität durch Chymotrypsin zerstört wird, verhält sich bei der Isolierung wie ein basisches Polypeptid (R_f -Wert 0,5 im Dünnschichtchromatogramm Silicagel auf n-Butanol/Pyridin/Essigsäure/Wasser).