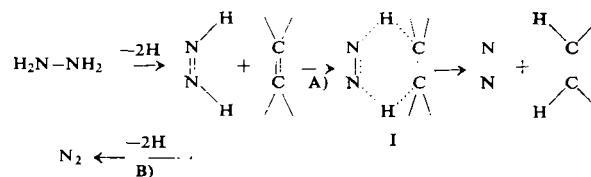


hydriert. Die Übertragung der beiden Wasserstoffatome geschieht stereospezifisch als cis-Addition, was auf einen cyclischen Übergangszustand hinweist [1, 9].



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 Hydriergeschwindigkeit (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]

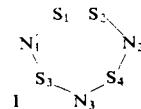
- [1] Als I. Mitteilung gilt: S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Tetrahedron Letters 11, 353 (1961).
- [2] E. J. Corey, W. L. Mock u. D. J. Pasto, Tetrahedron Letters 11, 347 (1961).
- [3] F. Aylward u. M. Sawistowska, Chem. and Ind. 1961, 404, 433.
- [4] E. E. van Tamelen, R. S. Dewey u. R. J. Timmons, 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. Gorey, 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  $C_{2h}^5-P2_1/c$ . Die Gitterkonstanten sind:  $a = 5,81 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,42 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,47 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108^\circ$ , 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<sub>1</sub>-S<sub>2</sub> 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 µg/cm<sup>3</sup> S. D.). Nach Extraktion mit Eisessig (Rückstand: 273 g; Aktivität 500 µg/cm<sup>3</sup> S. D.; lösliche Fraktion: 80 g; Aktivität 500 µg/cm<sup>3</sup> S. D.) wurde die aktive Substanz mit Äther gefällt (39 g; Aktivität 10 - 15 µg/cm<sup>3</sup> 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 µg/cm<sup>3</sup> 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 µg/cm<sup>3</sup> 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 µg/cm <sup>3</sup> S. D.
	Hauptfraktion	20 mg	Aktivität 0,03 µg/cm <sup>3</sup> S. D.
Säule II	Hauptfraktion	2,9 mg	Aktivität 5 - 10 ng/cm <sup>3</sup> S. D. [6]

Eine weitere Reinigung gelang durch Hochspannungselektrophorese bei pH 9,5 (Aktivität 3 ng/cm<sup>3</sup> 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