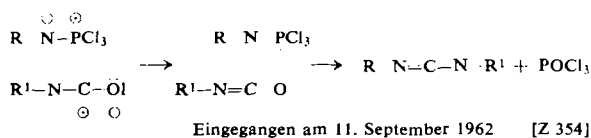


Die Reaktion verläuft vermutlich über Vierring-Zwischenprodukte, die unter den Reaktionsbedingungen in die Endprodukte zerfallen [1]:



Eingegangen am 11. September 1962 [Z 354]

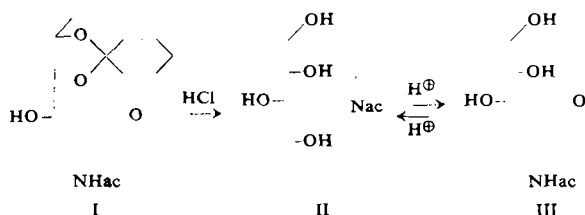
[1] Infrarotuntersuchungen; Veröffentlichung in Vorbereitung.

Darstellung von 5-Acetamido-5-desoxy-D-xylopiperidinose

Von Dr. H. Paulsen

Institut für Organische Chemie, Chemisches Staatsinstitut, Universität Hamburg

5,6-Diacetamido-hexosen bevorzugen die Furanose-Form; 5,6-Diaminohexosen gehen bei Säurebehandlung unter Wasserabspaltung in 2-Aminomethyl-5-hydroxypyridin über [1]. Partielle Hydrolyse von 5-Acetamido-5-desoxy-1,2-O-cyclohexylden-D-xylofuranose (I) führt zu einem Gemisch von kristallin erhältlicher 5-Acetamido-5-desoxy-D-xylopiperidinose (II) (Fp 154 °C, $[\alpha]_D^{20} -19,5^\circ$) und sirupartiger 5-Acetamido-5-desoxy-D-xylofuranose (III) ($[\alpha]_D^{20} +32,5^\circ$) im Verhältnis 2:1. Die isolierbaren Verbindungen II und III sind in neutraler Lösung stabil und wandeln sich nicht ineinander um. In saurer Lösung erfolgt sowohl aus reiner II als auch



aus III bei Zimmertemperatur eine langsame, bei 70 °C eine sehr schnelle Einstellung des Gleichgewichts $\text{II} \rightleftharpoons \text{III}$.

Die im IR-Spektrum von III vorhandene Bande der -NH-Gruppe fehlt im IR-Spektrum von II. In der Piperidinose II wurden vier, in der Furanose III wurden drei acetylierbare Hydroxyl-Gruppen gefunden. Ein Benzylpiperidinosid von II verbraucht 2 Mol Perjodat unter Freisetzung von 1 Mol Ameisensäure. Damit ist erstmals ein Zucker dargestellt, welcher im Halbacetalring an Stelle von Sauerstoff Stickstoff enthält.

Eingegangen am 17. September 1962 [Z 346]

[1] H. Paulsen, Angew. Chem. 74, 585 (1962).

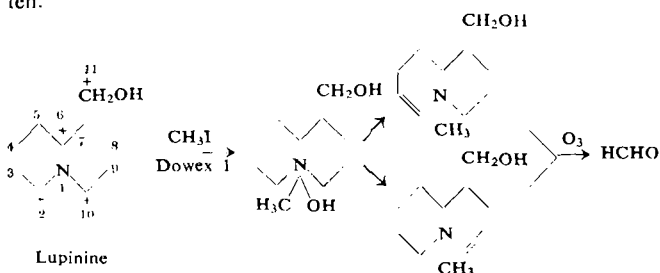
Zur Biosynthese des Lupinins [1]

Von Ing. M. Souček und Doz. Dr. H. R. Schütte

Institut für organische Chemie und Biochemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag, und Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Biochemie der Pflanzen, Halle/Saale

Nach unseren früheren Untersuchungen kann Lupinin in *L. luteus* aus Cadaverin bzw. Lysin entstehen [2]. Bei Verfütterung von Cadaverin-(1,5- ^{14}C) enthielt die CH_2OH -Gruppe dieses Alkaloides etwa $1/4$ der spezifischen Radioaktivität des Gesamtalkaloids, was mit der Theorie einer Bildung aus 2 Molekülen Cadaverin oder Lysin übereinstimmen würde (die Kreuzchen am Lupininmolekül entsprechen der vermuteten Aktivitätsverteilung nach Cadaverin-(1,5- ^{14}C)-Applikation). Zur Überprüfung dieser Theorie wurde durch Cadaverin-(1,5- ^{14}C)-Fütterung erhaltenes Lupinin erschöpfend methyliert und einem Hofmann-Abbau unterworfen; das Gemisch

der Desbasen wurde ozonisiert und der gebildete Formaldehyd als Dimedon-Derivat gewonnen. Dieser Formaldehyd entspricht den C-Atomen 2 und 10 des Lupinins und sollte auch $1/4$ der spezifischen Radioaktivität des Lupinins enthalten.



371 mg Lupininmethojodid wurde mit 10 ml Dowex 1 (OH^-) in die Base überführt und nach dem Eindampfen bei 10 Torr und 200 °C Badtemperatur 15 min pyrolysiert. Dabei destillierten 163 mg Desbase über, die in 5 ml Essigsäure ozonisiert wurden. Die resultierende Lösung wurde mit 50 ml Wasser verdünnt und in wäßrige Dimedon-Lösung destilliert, wobei 36 mg Dimedon-Derivat entstanden. Dieses sowie das Lupininmethojodid wurden bis zur konstanten Radioaktivität umkristallisiert. Die spezifischen Radioaktivitäten des Lupininmethojodids und des Dimedon-Derivates sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Spezifische Radioaktivitäten des Lupinin-Abbaues

Verbindung	Spezif. Radioaktivität	gef. %	theor. %
Lupininmethojodid	$1,121 \cdot 10^6$ Imp/min/mMol	100 %	100 %
Dimedonderivat	$0,289 \cdot 10^6$ Imp/min/mMol	25,4 %	25 %

Die Tatsache, daß die C-Atome 2 und 10 je $1/4$ der Radioaktivität des Lupinin-Moleküls enthalten, bestätigt die Theorie, daß Lupinin in *L. luteus* aus zwei Molekülen Cadaverin entstehen kann [2].

Eingegangen am 17. September 1962 [Z 351]

[1] 8. Mitt. der Reihe „Zur Biosynthese der Lupinenalkaloide; 7. Mitt.: H. R. Schütte u. Ch. Schäfer, Naturwissenschaften 48, 669 (1961).

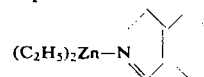
[2] H. R. Schütte, Arch. Pharmaz. 293, 1006 (1960).

Darstellung eines Zink-diäthyl-isochinolin-Koordinationskomplexes

Von Dr. G. Pajaro, Dr. S. Biagini und Dr. D. Fiumani

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano (Italien)

Metallorganische Zink-Verbindungen zeigen geringe Neigung mit Lewis-Basen Komplexe mit Elektronenmangel zu bilden [1, 2]. Unter Verwendung einer starken Base, wie Isochinolin, als Elektronendonator ist es uns aber gelungen, den ziemlich stabilen 1:1-Koordinations-Komplex



zu isolieren. Man erhält ihn als viscoses Öl beim langsamen Zugeben von Zink-diäthyl zu überschüssigem Isochinolin in Inertatmosphäre in Gegenwart (oder auch in Abwesenheit) eines Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels. Die Reaktion ist exotherm.

Der Komplex kristallisiert aus n-Pentan in Form kleiner hellgelber Nadeln (Fp = 9–10 °C, unkorrt.). Das Produkt ist nicht unzersetzt destillierbar; bei 60 °C/0,2 Torr zerfällt es in seine Komponenten. Es ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab bei Konzentrationen von 5,4; 3,3 und 2,4 % die Werte 258,1; 252,1, bzw. 249 (theor. 252,65). Die spezifische Leitfähigkeit des Komplexes in Toluol-Lösung liegt in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, was einen Ionencharakter ausschließt. Die zur Bestätigung der Komplexbildung aus-

geführte IR-Analyse zeigt, daß die für das Isochinolin charakteristischen Banden in einer für Komplexe dieser Art typischen Weise verschoben worden sind. Durch Oxydation mit trockener Luft gibt der Komplex ein tiefrotes, nicht kristallisierbares, hochviscoses Öl, das z. Zt. charakterisiert wird.

Eingegangen am 20. September 1962 [Z 348]

[1] K. L. Thiele, *Angew. Chem.* 71, 650 (1959).

[2] G. E. Coates: *Organometallic Compounds*; Methuen London 1960, S. 66.

Herstellung von Lösungen wasserfreier Perchlorsäure in Halogenkohlenwasserstoffen und von Perchlorsäuremonohydrat

Von Prof. Dr. F. Klages und P. Hegenberg

Institut für Organische Chemie der Universität München

Da reine Perchlorsäure sehr leicht explodiert, war die Herstellung von Lösungen wasserfreier Perchlorsäure in organischen Solventien bisher sehr umständlich und oft auch gefährlich [1]. Durch Perforation geeigneter Mischungen von Oleum und 70-proz. Perchlorsäure mit Methyl- oder auch Äthylchlorid gelangt man jedoch leicht zu ziemlich konzentrierten Lösungen (Schliffe dürfen hierbei nicht gefettet werden!). Beispielsweise kann einem Gemenge von einem Volumenteil 70-proz. Perchlorsäure und vier Volumenteilen 25-proz. rauchender Schwefelsäure mit Methylchlorid als Extraktionsmittel bis zu 90 % der Perchlorsäure entzogen werden. Die so erhaltenen Lösungen enthielten je nach der Menge des Solvens bis zu 0,3 g HClO_4 pro cm^3 Lösung und rauchten dann stark an der Luft. Sie waren bei den angegebenen Mischungsverhältnissen nahezu frei von Schwefelsäure (Molverhältnis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4 = 0,004/1$) und absolut trocken, weil mit Spuren von Wasser sofort unlösliches Perchlorsäuremonohydrat ausfällt. Durch Einleiten von feuchter Luft kann man mit Hilfe dieser Reaktion ziemlich reines Monohydrat ($\text{Fp} = 48-49^\circ\text{C}$) präparativ darstellen, wenn man nicht mehr als 50 % der in der Lösung enthaltenen Perchlorsäure umsetzt. Andernfalls besteht die Gefahr des Verbackens des Monohydrat-Niederschlags.

Eingegangen am 1. Oktober 1962 [Z 360]

[1] M. Gomberg, *J. Amer. chem. Soc.* 45, 418 (1923).

Das massenspektrometrische Verhalten von Quadricyclen

Von Dr. Z. Dolejšek, Dr. V. Hanuš und Dr. H. Prinzbach

Institut für physikalische Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag, und Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Norbornadien (I) zeigt bei Elektronenstoßionisierung in der Ionenquelle insofern ein von einigen andern C_7H_8 -Isomeren abweichendes Verhalten [1,2], als aus dem Molekül-Ion leicht Acetylen abgespalten wird. Das massenspektrometrische Verhalten des zu I valenztautomeren Quadricyclens (II) [5] ist über einen Elektronenenergiebereich von 20-75 eV dem Verhalten von I auffallend ähnlich. Nach der Methode von Waren [3] wurden folgende Ionisierungs- und Bildungspotentiale gemessen (zur Kalibrierung der Energieskala wurde Benzol, I (C_6H_6) = 9,24 eV [4], benutzt):

I: I (C_7H_8) = 8,60 eV A (C_7H_7^+) = 9,75 eV
II: I (C_7H_8) = 8,70; 8,85 eV A (C_7H_7^+) = 9,56; 9,75 eV

Das Bildungspotential A (C_5H_6^+) konnte nicht bestimmt werden; das Verhältnis der Ionenhäufigkeiten (C_5H_6^+)/(C_5H_5^+) ändert sich jedoch auch bei Elektronenenergien unter 20 eV für I und II in identischer Weise.

Die auffallende Ähnlichkeit des massenspektrometrischen Verhaltens von I und II, insbesondere das Ausmaß der

Acetylen-Abspaltung sprechen dafür (eine primäre Rückdissoziation von II in I scheint unter den apparativen Bedingungen ausgeschlossen), daß die aus I und II hervorgehenden Molekül-Ionen vor der Dissoziation Zustände einnehmen, die sowohl hinsichtlich der Lage der Atomkerne als

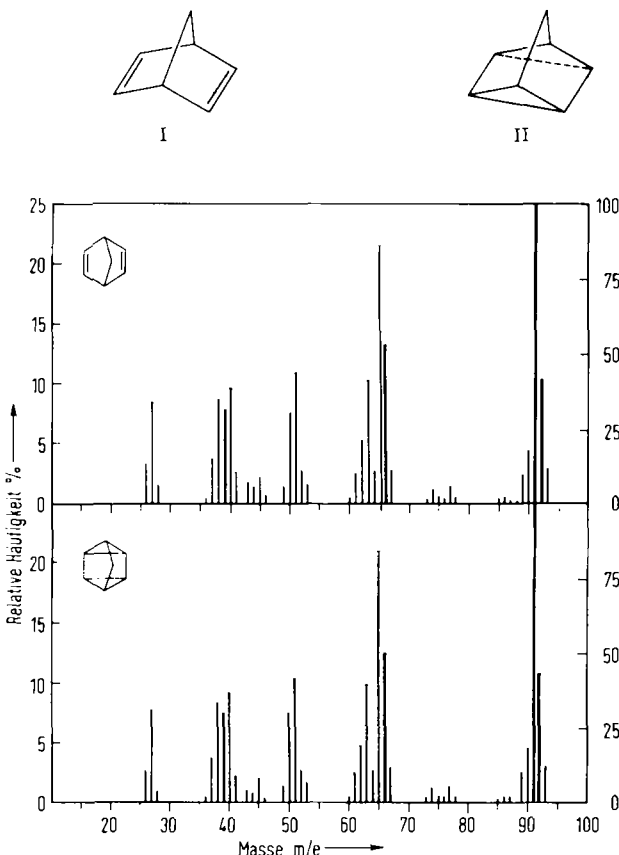


Abb. 1. Schematische Darstellung der Massenspektren.

Oben: Bicyclo-(2.2.1)-heptadien(2.4). Unten: Quadricyclen. Elektronenenergie 75 eV. Links der Maßstab für die schwachen, rechts für die starken Linien.

auch der Anregungszustände und deren Häufigkeitsverteilung auf alle Formen der inneren Energie identisch sind. Die Ähnlichkeit der Massenspektren und die Werte der kritischen Potentiale erlauben den Schluß, daß I und II praktisch dieselbe Bildungswärme haben.

Eingegangen am 21. September 1962 [Z 356]

[1] S. Meyerson, J. D. McCollum u. P. N. Rylander, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1401 (1961).

[2] V. Hanuš u. Z. Dolejšek, *Kernenergie* 3, 836 (1960), *Jadernänergie* 6, 350 (1960).

[3] J. W. Waren, *Nature* (London) 165, 811 (1950).

[4] F. H. Field u. J. L. Franklin: *Electron Impact Phenomena*; Academic Press Inc. Publ., New York 1957, S. 266.

[5] H. Prinzbach u. J. H. Hartenstein *Angew. Chem.* 74, 506 (1962).

Reaktionsfähige silylsubstituierte Alkylsulfane

Von Dr. M. Wieber und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/L.

1.1.4.4-Tetramethyl-1.4-disila-2.5-disulfa-cyclohexan [1] liefert bei Spaltung mit trockenem Chlorwasserstoff quantitativ 2 Mol Dimethylchlorsilyl-methylmercaptan (I)

