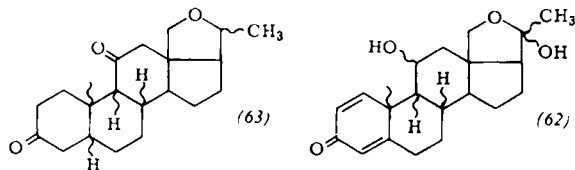


gen der UV-Absorption (247,5 m $\mu$ ), der IR-Banden und einiger Farbreaktionen ist das Vorliegen einer  $\Delta^{1,4}$ -Dien-3-on-Gruppierung anzunehmen; außerdem muß mindestens eine OH-Gruppe vorhanden sein. Die chemischen Eigenschaften ergeben weiterhin eine Cyclohalbacetal-Gruppierung. Bei der katalytischen Hydrierung mit Adams-Katalysator werden vier Mole Wasserstoff aufgenommen; die Nachoxydation führt zu einem Diketon  $C_{21}H_{30}O_3$  (63), das keine OH-Gruppe mehr enthält und leicht ein Monoxim gibt. Die Konstitution von (63) ergibt sich aus dem NMR-Spektrum:



Holadyson (62) ist demnach eines der möglichen Stereoisomeren des  $\Delta^{1,4}$ -Pregnadien-11.18-diol-3.20-dion-hemiketals (18  $\rightarrow$  20). Die Massenspektren von (62) und (63) geben eine unabhängige Bestätigung der angenommenen Strukturen. Der von üblichen  $\Delta^{1,4}$ -Dien-3-on-Verbindungen abweichende positive Circular dichroismus von (62) kann auf dem Einfluß der Cyclohalbacetal-Gruppierung und einer  $11\alpha$ -OH-Gruppe oder auf anomaler Stereochemie an C-8, C-9 und/oder C-10 beruhen.

#### Aufbau und Verknüpfung der Zucker in den Saponinen von *Digitalis purpurea* L.

R. Tschesche und Günter Wulff, Bonn

Aus den Samen von *Digitalis purpurea* L. wurden vier Cholesterin-fällbare Saponine isoliert. Neben den schon bekannten Saponinen Digitonin und Gitonin konnten Desglucodigitonin und Digalotin [35] erhalten werden. Digitonin lieferte nach der Methylierung und Spaltung 2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose, 2.3.4-Trimethyl-D-xylose, 2.3.6- und 2.4.6-Trimethyl-D-galaktose sowie 4.6-Dimethyl-D-glucose. Durch partielle Säurehydrolyse der Zuckerkette wurden Lycobiose, Solabiose und in geringer Menge  $\beta$ -D-Galaktopyranosyl-(1  $\rightarrow$  2)-D-glucopyranose erhalten. Der Abbau mit HBr/Eisessig ergab neben Disacchariden die erstmalig isolierten kristallinen Oligosaccharide Digitotetrose und Digitotriose B mit den Strukturen  $\text{Gluc} \xrightarrow[1 \rightarrow 3]{\beta} \text{Gal} \xrightarrow[1 \rightarrow 2]{\beta} \text{Gluc} \xrightarrow[1 \rightarrow 4]{\beta} \text{Gal}$  und  $\text{Gal} \xrightarrow[1 \rightarrow 2]{\beta} \text{Gluc} \xrightarrow[1 \rightarrow 4]{\beta} \text{Gal}$ . Demnach hat das Digitonin die Struktur eines 3[ $\beta$ -D-Glucopyranosyl(I) (1  $\rightarrow$  3Galakt.II)- $\beta$ -D-galaktopyranosyl(II)(1  $\rightarrow$  2Gluc.III)- $\beta$ -D-xylopyranosyl(1  $\rightarrow$  3Gluc.III)- $\beta$ -D-glucopyranosyl(II)(1  $\rightarrow$  4Galakt.IV)- $\beta$ -D-galaktopyranosyl(IV) (1  $\rightarrow$  3 $\beta$ -Digitog.)] 5 $\alpha$ .20 $\beta$ .25 $\alpha$ -spirostantriols (2 $\alpha$ .3 $\beta$ .15 $\beta$ ) [36].

Digalotin enthält die gleichen Zucker, während Gitonin und Desglucodigitonin je eine D-Glucose weniger aufweisen. In der Mutterlauge der Cholesterinfällung befinden sich noch weitere Saponine, die die gleichen Genine, doch offenbar mehr Zucker enthalten.

#### Reaktion von Bor-Verbindungen mit Metallchelaten und Chelatbildnern

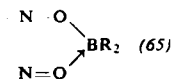
F. Umland und D. Thierig, Hannover

Bor-Verbindungen  $M^+[BR_4]^-$ ,  $BR_3$  und  $R_2BOH$  ( $R$  = Aryl, Alkyl, -O-Aryl, -O-Alkyl, Halogen oder H) lassen sich mit Verbindungen umsetzen, die intramolekulare Wasserstoffbrücken tragen oder bilden können. Dabei tritt an die Stelle

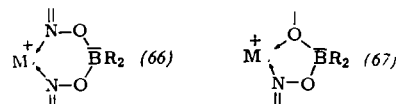
[35] R. Tschesche u. G. Wulff, Chem. Ber. 94, 2019 (1961).

[36] R. Tschesche u. G. Wulff, Tetrahedron 19, 621 (1963).

des Protons der Wasserstoffbrückenbindung eine  $R_2B$ -Gruppe, z. B. bei der Reaktion von Diphenylborinsäure mit  $HF_2^-$ -Ionen unter Bildung von  $[F_2BR_2]^-$ , das als Ammoniumsalz aus konz.  $NH_4HF_2$ -Lösung gefällt werden kann. Es konnten kohlenstoff-freie Chelatringe des Typs (65), z. B. mit Kupferron, und solche mit der  $BH_2$ -Gruppe, z. B. mit 8-Hydroxychinolin, hergestellt werden.



Metallchelate mit intramolekularen H-Brücken vom Typ der Bis-(dimethylglyoximato)- [37] oder Bis-(salicylaldoximato)-metallverbindungen bilden 6- oder 5-gliedrige kohlenstoff-freie borhaltige Metallchelatränge der Typen (66) und (67).



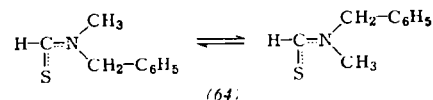
Diese Verbindungen, insbesondere solche mit  $R$  = Phenyl, sind außerordentlich stabil. Sie ermöglichen sehr empfindliche indirekte Spurenbestimmungen von Cu, Ni, Co, Fe und Pd, die sich auch in Nanogramm-Mengen noch quantitativ erfassen lassen [38].

#### Untersuchungen an Thioformamiden

W. Walter, Hamburg

Durch Umsetzung von Chloroform mit primären und sekundären Aminen und NaSH werden N-substituierte Thioformamide erhalten. N-Methyl-N-benzylthioformamid (64) tritt in zwei Modifikationen auf, die ineinander umgewandelt werden können, und von denen die eine rein dargestellt werden konnte.

Aus IR- und NMR-Spektren wird auf eine cis-trans-Isomerie geschlossen.



Damit sind erstmalig bei einem offenkettigen Thioamid beide cis-trans-Isomeren getrennt erhalten worden.

#### Neue Reaktionen des Bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinylidens-(2)]

H.-W. Wanzlick, H. Ahrens, B. König und M. Riccius, Berlin

Das Dimere des 1.3-Diphenyl-imidazolidinylidens-(2) (68) dient als Carbenquelle [39]. Der Umsatz mit CH-aciden Verbindungen führt zu Imidazolidin-Derivaten, die (als potentielle Aldehyde) z. T. präparativ interessant sind. So hat sich z. B. ein Zugang zur bislang unbekannten Klasse der  $\beta$ -Sulfon-aldehyde ergeben. Die Reaktionsbereitschaft des Partners wächst mit steigender Protonenbeweglichkeit. Acetanhydrid reagiert auch als CH-acide Verbindung; die Hydrolyse des Primärproduktes liefert 1.3-Diphenyl-2-methyl-imidazolidin und monoacetyliertes Dianilino-äthan. Mit Schwefel erhält man bereits bei Raumtemperatur das Thioharnstoff-Derivat von (68). Diazoverbindungen reagieren mit (68) nicht wie mit Dichlorcarben unter Stickstoffabspaltung [40], sondern unter Ketazinbildung. Mit Carbonsäurechlori-

[37] F. Umland u. D. Thierig, Angew. Chem. 74, 388 (1962); G. N. Schrauzer, Chem. Ber. 95, 1438 (1962).

[38] G. S. Spicer u. I. D. H. Strickland, Analytica chim. Acta 18, 231 (1958).

[39] Vgl. H.-W. Wanzlick, Angew. Chem. 74, 129 (1962).

[40] H. Reimlinger, Angew. Chem. 74, 153 (1962).

den erhält man am C-2 acylierte Imidazoliniumsalze, deren leichte hydrolytische Spaltbarkeit im Hinblick auf die biochemische Funktion der Tetrahydrofolsäure [41] bemerkenswert erscheint.

### Chemisorption von Kohlenmonoxyd an Nickelfilmen

G. Wedler und M. Fouad, Hannover

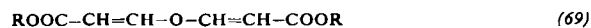
Die Adsorption von CO an aufgedampften, dünnen Nickelfilmen führt zu Änderungen des elektrischen Widerstandes der Filme, die zu Aussagen über die Chemisorption herangezogen werden können. Es gelang, die Filme wahlweise gleichmäßig oder ungleichmäßig mit CO zu belegen. Aus den Widerstandsänderungen folgt, daß die auf dem Nickel adsorbierten CO-Molekeln bei 77 °K weitgehend unbeweglich, bei 273 °K dagegen beweglich sind.

Aus der Änderung des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Stärke der (gleichmäßigen) Belegung, der Stärke der Filme und der Temperatur ergeben sich Hinweise auf die Art der elektronischen Wechselwirkung und damit auf die Art der Bindung Adsorbens-Adsorbat. Es kann noch nicht entschieden werden, ob die Widerstandserhöhung durch eine Verringerung der Dicke des leitenden Films infolge der Bildung einer nichtleitenden Verbindung an der Oberfläche oder durch eine Verringerung der mittleren freien Weglänge der Elektronen wegen Störzentrenbildung an der Oberfläche zustandekommt. Ein direkter Elektronenübergang zwischen Adsorbens und Adsorbat ist auszuschließen.

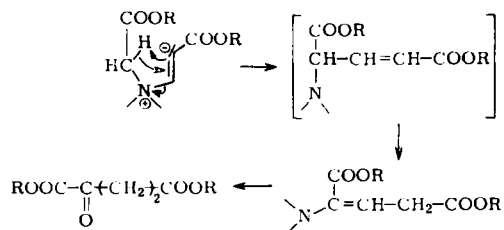
### Reaktionen des Acetylencarbonesters mit tertiären Aminen

E. Winterfeldt, Berlin

Die Reaktion zwischen tertiären Aminen und Propiolester, die normalerweise sehr heftig und unter völliger Verharzung verläuft, führt bei hoher Verdünnung und niedrigen Temperaturen zu definierten Reaktionsprodukten. Während Propiolester im wasserfreien Medium zum Hexa-en-in-dicarbonester dimerisiert, führt der Zusatz von Verbindungen mit aktivem Wasserstoff zur Addition an die Dreifachbindung. Wasser addiert sich zweimal zum bisher nicht beschriebenen Bis-äther des Malonalbaldehyds (69).  $\beta$ -Aminocarbonylverbindungen (Ketone wie Ester) erleiden unter sehr milden



Bedingungen Hofmann-Abbau zu  $\beta$ -Aminoacrylestern.  $\alpha$ -Aminocarbonylverbindungen werden unter Michael-Addition am  $\alpha$ -C-Atom alkyliert; die dabei sich bildenden En-amine lassen sich zu Ketonen verseifen.



Die gleiche Reaktion wird auch bei vinylogenen Verbindungen vom Typ des  $\gamma$ -Aminocrotonesters beobachtet.

### Zur Katalyse bei der Ribonuclease-Reaktion

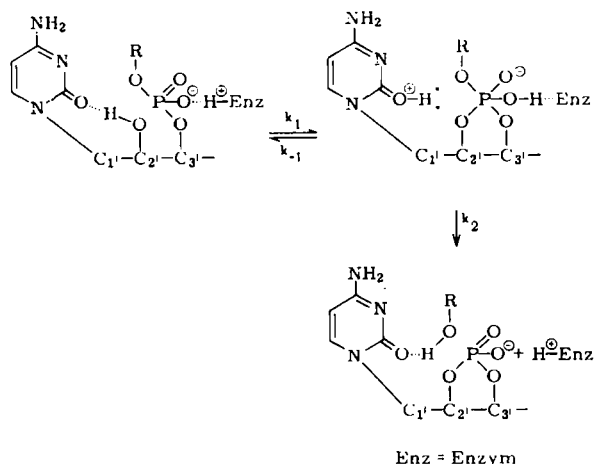
H. Witzel, Marburg/L.

Dieser Enzymreaktion, bei der Diester der 3'-Pyrimidin-nucleotide gespalten werden, soll ein Mechanismus zugrunde liegen [42a], bei dem die Pyrimidinbase an der Katalyse be-

[41] Vgl. L. Jaenicke, Angew. Chem. 73, 449 (1961).

[42a] H. Witzel, Liebigs Ann. Chem. 635, 192 (1960)

teiligt ist und die Phosphatgruppe vom Enzym aktiviert wird. Kinetische Untersuchungen zeigten, daß  $k_1$  dem Angriff der 2'-OH-Gruppe auf den Phosphor und der Bildung eines Zwischenzustandes mit 5-bindigem Phosphor zugeschrieben werden kann.



Dabei übernimmt die Pyrimidinbase mit dem C-2-Sauerstoff das Proton der 2'-OH-Gruppe und katalysiert dann als konjugate Säure den Zerfall des Zwischenzustandes, wobei das Proton durch seine Stellung die Möglichkeit hat, am 2'-Sauerstoff (Rückreaktion;  $k_{-1}$ ) oder am Sauerstoff des abzuspaltenden Alkohols (Produktbildung;  $k_2$ ) anzugreifen.

Veränderungen an der Pyrimidinbase beeinflussen  $k_2$ , kaum aber  $K_m \left( \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right)$ . Aus der Konstanz der  $K_m$ -Werte bei einer Veränderung von  $k_2$  (und entsprechend  $k_{-1}$ ) muß geschlossen werden, daß  $k_1$  (basenkatalysiert von der Pyrimidinbase) und  $k_2$  sowie  $k_{-1}$  (säurekatalysiert von der protonierten Pyrimidinbase) gleichzeitig erhöht werden können. Dies erzwingt die Annahme, daß während der Reaktion die Elektronendichte am C-2-Sauerstoff der Pyrimidinbase wechselt und daß generell die Reaktionsgeschwindigkeit nur von einer aktuellen Elektronendichte bestimmt wird, nicht aber von der durch ein Protonengleichgewicht gemessenen Durchschnittselektronendichte. Aus den Messungen an einer Reihe von Verbindungen kann geschlossen werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten von der leichten Polarisierbarkeit innerhalb der Pyrimidinbase und der Gegenwart einer solvatophilen Gruppe abhängen. Ist R = Adenosin, erhöht sich die Geschwindigkeit gegenüber R = Methyl um einen Faktor >1000 ohne wesentliche Änderung vom  $K_m$ . Diese Steigerung ist wahrscheinlich auf eine  $\pi$ -Wechselwirkung mit der Pyrimidinbase und eine Erhöhung ihrer Polarisierbarkeit zurückzuführen [42b].

### Bestimmungs- und Trennungsverfahren für Gold

Max Ziegler, Göttingen

Gold läßt sich als Tributylammoniumchloroaurat extrahieren und aus nichtwäßrigen Lösungen dieser Verbindung elektrolytisch abscheiden.

Als extraktionsfördernde Mittel zur Trennung des Goldes von 10<sup>5</sup>-fachen Mengen an Übergangsmetallen können Aminoxyde oder substituierte Säureamide dienen. Einige Dialkylformamide, Dialkylacetamide, substituierte Harnstoffe und substituierte Amide der Mineralsäuren sind zu Trennungen geringer Mengen Gold von großen Mengen auch der Platinmetalle durch Flüssig-flüssig-Extraktion geeignet. Der Substitutionsgrad und die Stellung der Substituenten in den Harnstoffen ist ausschlaggebend. Gut geeignet ist z.B. Hexamethyl-phosphorsäuretriämid.

[42b] H. Witzel u. E. A. Barnard, Biochem. biophysic. Res. Commun. 7, 289, 295 (1962).