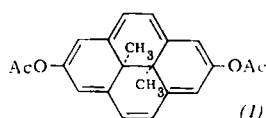




und amorphen Masse polymerisierte. Die gleichen Ergebnisse erzielte man bei der Reaktion von Vinyltrichlorsilan oder 1.2-Bis-trichlorsilyläthan mit Glycidylmethacrylat und anschließender Polymerisation. Die Reaktion von Chlorsilanen mit Epoxyden soll über ein Chlorhydrin zu Siloxan und HCl verlaufen. Hier ist diese Reaktion jedoch nicht vollständig; in den Monomeren waren noch hydrolysierbares Chlor und Epoxydgruppen nachzuweisen. Die Polymerisation ist eine Additionsreaktion, da das Polymerisat die gleiche Elementaranalyse wie das Monomere zeigt. / *Polymer Letters* 1, 207 (1963) / -Do. [Rd 678]

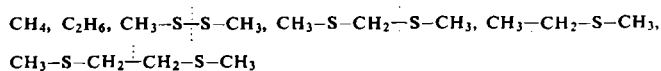
Ein aromatisches Molekül mit funktionellen Gruppen im Inneren der umgebenden  $\pi$ -Elektronenwolke, 2,7-Diacetoxy-trans-15.16-dihydropyren (1), erhielten V. Boekelheide und J. B. Phillips. Das NMR-Spektrum deutet auf einen sehr starken Ringstrom, ein deutlicher Beweis des aromatischen Charakters, hin. Das Signal für die inneren Methylene



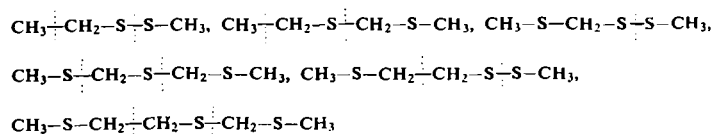
tritt bei einem sehr starken Feld auf, wie dies theoretisch ihrer Lage entspricht. Die chemischen Eigenschaften von (1) sind hinsichtlich Reaktionsfähigkeit und Beständigkeit gegen Licht, Hitze und Luft aromatisch im klassischen Sinne. / *Science* 140, 379 (1963) / -Ma. [Rd 628]

1.2-Dicyan-1.2-disulfonyläthylene, vierfach negativ substituierte Äthylene, synthetisierte E. L. Martin durch Kondensation von Dichlor-fumaronitril mit einem Salz einer Sulfinsäure. Die farblosen bis schwach gelben Verbindungen zersetzen sich beim Schmelzen oder bei Temperaturen  $> 200^\circ\text{C}$ . An der Doppelbindung finden Additionsreaktionen statt (Diels-Alder-Reaktion, Cyclobutan-Bildung). Primäre aromatische Amine geben unter Ersatz einer Sulfonylgruppe N-(1.2-Dicyan-2-sulfonylvinyl)-arylamine; sekundäre und tertiäre aromatische Amine führen zu 4-(1.2-Dicyan-2-sulfonylvinyl)-arylaminen, einer neuen Klasse brillanter gelber bis blauer Farbstoffe. Aus den neuen Verbindungen lassen sich ferner sulfonylsubstituierte Pyrazole und Isoxazole herstellen. Bei Kondensation mit dem Na-Salz einer aktiven Methylenverbindung wird eine Sulfonylgruppe substituiert. / 144. Meeting Amer. chem. Soc., 1963, 61 M / -Ma. [Rd 627]

Die Photolyse von Dimethylsulfid, die L. Horner und J. Dörge untersuchten, liefert zahlreiche Verbindungen, die sich größtenteils gaschromatographisch trennen und mit Hilfe von Vergleichssubstanzen identifizieren lassen. Eine Gruppe dieser Verbindungen geht zurück auf Umsetzungen der Spaltprodukte  $\cdot\text{CH}_3$  und  $\cdot\text{SCH}_3$  im Sinne von R-H-Reaktionen und Rekombinationen:

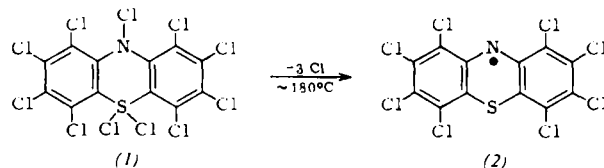


Für eine weitere Gruppe muß die Addition der Radikale an den Thioformaldehyd ( $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_2\text{S} + \text{CH}_4$ ) eine Rolle spielen:



Die punktierten Linien deuten die Bruchstücke an, aus denen die Moleküle aufgebaut sind. / *Tetrahedron Letters* 1963, 757 / -Er. [Rd 679]

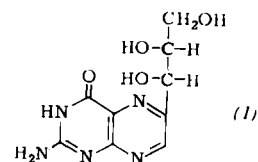
Octachlor-phenothiazinyl (2), ein sehr stabiles Stickstoffradikal, beschreiben C. Bodeu und I. Silberg. Chlorierung von Phenothiazin in Nitrochlorbenzol gibt Undecachlor-phenothiazin (1), das bei sehr schnellem Erhitzen bei  $210^\circ\text{C}$  schmilzt und sich anschließend unter  $\text{Cl}_2$ -Abgabe zersetzt. Beim Erhitzen mit einer Geschwindigkeit von  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  wird das gelbe (1) tiefgrün. Das Produkt schmilzt dann bei  $375^\circ\text{C}$ . Bei ca.  $180^\circ\text{C}$  werden 3 Cl-Atome unter Bildung des freien Radikals (2) abgespalten. Seine Konzentration ist relativ hoch und hängt etwas von den Zersetzungsbedingungen ab.



Die Existenz des Radikals wurde durch ESR erhärtet. Das Debye-Scherrer-Diagramm von (2) stimmt mit dem von Octachlor-phenothiazin überein. Das IR-Spektrum von (2) zeigt keine N-H-Banden. (2) ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich und thermisch sehr beständig (Sublimation bei  $290^\circ\text{C}$ , Fp  $380^\circ\text{C}$ ). / *Nature* (London) 198, 883 (1963) / -Ma. [Rd 677]

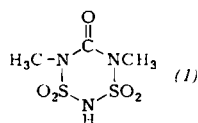
Über einen neuen Poly-schwefelsäureester mit heparinähnlicher Wirkung berichteten R. Pulver, C. Montigel und B. Herrmann. Das Heparinoid (G 31150 der J. R. Geigy AG) wird aus hochmolekularem und hochverestertem Pektin hergestellt, das zunächst oxydativ zu Einheiten von 6-9 Galakturonsäuren abgebaut wird. Nach Veresterung mit Schwefelsäure besitzen die Spaltstücke ein mittleres Molekulargewicht von  $2500 \pm 500$  und wirken nur schwach gerinnungshemmend. In den Endungen enthalten sie vermutlich die Konfiguration der Schleimsäure mit  $\alpha$ -Hydroxycarbonylgruppen, durch die sie zur Bildung von Calcium-Komplexen befähigt sind. Durch Verknüpfen der Spaltstücke über Calcium-Brücken gelingt es, ein Präparat mit hochmolekularen, kettenförmigen Molekülen mit einem mittleren Molekulargewicht von  $24000 \pm 1000$  aufzubauen, das starke Antithrombinwirkung zeigt und der Thrombinbildung entgegen wirkt. Bei lokaler Anwendung wirkt es entzündungshemmend. / *Arzneimittel-Forsch.* 13, 194 (1963) / -R. [Rd 622]

Konstitution und Synthese des Neopterin teilen H. Rembold und L. Buschmann mit. Das aus Bienenpuppen und Weiselfutterzellsaft sowie spurenweise aus Flugbienen isolierte blau fluoreszierende Pterin, Neopterin (1), ist auf Grund des Permanganat-Abbaus zu 2-Amino-4-hydroxypteridincarbonsäure-(6) sowie des UV-Spektrums und des papierchromatographischen Verhaltens 2-Amino-4-hydroxy-6-(1.2.3-trihydroxypropyl)-pterin. Die durch die beiden Asymmetriezentren dieses Moleküls möglichen 4 Isomeren (D- und L-erythro-, D- und L-threo-Verbindungen) wurden durch Kondensation von 2.4.5-Triamino-6-hydroxypyrimidin mit den



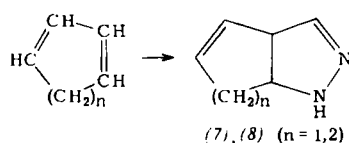
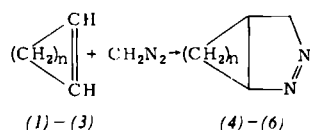
entsprechenden Zuckern (Ribose, Xylose, Arabinose) synthetisiert. Nach dem papierchromatographischen Verhalten im System Isopropanol/wäßrige Borsäure und der Inaktivität im Wachstumstest beim Protozoon *Crithidia fasciculata* hat (1) D-erythro-Konfiguration. (1) ist vermutlich das erste stabile Produkt der Purin-Pterin-Umwandlung und eine Vorstufe der Biopterin-Biosynthese. / *Chem. Ber.* 96, 1406 (1963) / -Ma. [Rd 618]

Ein neues S-haltiges, 6-gliedriges Ringsystem erhielten M. Becke-Goehring und H.-A. Schlotter in Form des Dimethyl-derivats (1), Fp = 157 °C (Zers.), durch Reaktion von Imidobis-schwefelsäurechlorid mit N,N'-Dimethylharnstoff. Die



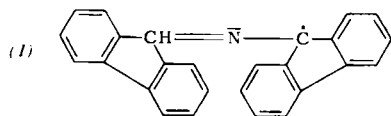
stark saure Verbindung bildet ein gut kristallisierendes Trimethyl-Derivat, Fp = 150,5 °C. Die IR-Spektren stehen mit der Konstitution in Einklang. / Naturwissenschaften 50, 353 (1963) / -Ma. [Rd 616]

Die Cycloaddition von Diazomethan an ungesättigte Kohlenwasserstoffe untersuchten H. Paul, I. Lange und A. Kausmann. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> reagiert mit den einfachen Cyclenen (1)–(3), n = 2, 3, 4, in Äther (Raumtemperatur, Lichtausschluß) unter Bildung der Δ<sup>1</sup>-Pyrasoline (4)–(6), die häufig recht beständig sind, manchmal aber leicht in die Δ<sup>2</sup>-Form übergehen. Die Ausbeuten nehmen mit wachsender Ringspannung ab (42, 20, 1 %). Cyclische Diene reagieren stets nur mit 1 Mol



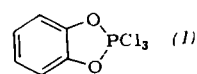
CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, wobei empfindliche bicyclische Δ<sup>2</sup>-Pyrasoline (7), (8) isoliert werden können. Dicyclopentadien addiert ausschließlich an der gespannten Doppelbindung unter Bildung eines sehr stabilen Δ<sup>1</sup>-Pyrasolins (28 %). Die Methylencyclane (Methylencyclobutan, -pentan, -hexan, -heptan) geben mit mäßiger Ausbeute die Spiropyrasoline. / Z. Chem. 3, 61 (1963) / -Ma. [Rd 583]

Das Radikal Bis-biphenyl-2-aza-allyl (1) und dessen Dimeres stellten R. Kuhn und F. A. Neugebauer dar. 1.1.3.3-Bis-biphenyl-2-aza-propan wird mit tert.-Butylhypochlorit in die N-Chlor-Verbindung überführt, die mit NaOH und K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>-Lösung das Dimere liefert (Gesamtausbeute



78 %). In DMF-Lösung dissoziiert es schwach. Die Hydrierung mit Palladium ergibt Fluoren und Ammoniak. Aus der Diskussion der UV- und IR-Spektren folgt, daß das Radikal kein N-Radikal sein kann. / Mh. Chem. 94, 16 (1963) / -Re. [Rd 614]

Über Herstellung und präparative Verwendung von Brenzcatechyl-phosphortrichlorid (1) berichten H. Grosse und J. Gloede. (1) wird aus Brenzcatechin durch Umsetzung mit PCl<sub>3</sub> zu Brenzcatechyl-phosphorpropanchlorid (94 % Ausbeute) und

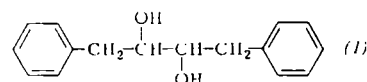


Chlorierung desselben in CCl<sub>4</sub> durch Einleiten von Cl<sub>2</sub> (Eiskühlung) erhalten; K<sub>p13</sub> = 132–135 °C, Fp = 61–62 °C, 94 %. (1) reagiert mit O-funktionellen Verbindungen als Ha-

logenüberträger. Carbonylverbindungen geben die geminalen Dichloride oder durch HCl-Abspaltung Chlorolefine, Acetylzucker die Acetochlorzucker, Carbonsäuren Carbonsäurechloride, Ameisensäureester Dichlormethylalkyläther, wogegen Ester anderer Säuren zu Säurechlorid und Alkylchlorid gespalten werden. Säureamide erleiden Dehydratisierung zu Nitrilen und Alkylchloriden; aus Urethanen und Thiourethanen entstehen Isocyanate. Die Ausbeuten sind durchwegs sehr gut. (1) hat gegenüber dem ähnlich reagierenden PCl<sub>5</sub> mehrere Vorteile: keine Oxydationswirkung, gute Dosierbarkeit, gute Löslichkeit in inerten Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Chloroform. Das als Nebenprodukt entstehende Brenzcatechyl-phosphoroxychlorid ist durch Destillation oder Hydrolyse leicht abtrennbar. Die Reaktionsprodukte sind P-frei. / Chem. Ber. 96, 1387 (1963) / -Ma. [Rd 617]

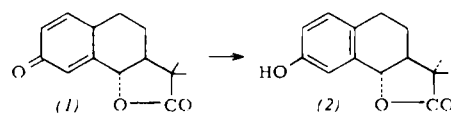
Pyridin-polycarbonsäuren und Methylpyridin-carbonsäuren wurden von F. Kuffner und F. Schindler papierchromatographisch getrennt. Diese Trennung ist für die Konstitutionsermittlung von Heterocyclen, insbesondere von Alkaloiden, wichtig. Als Laufmittel bewährte sich 2-Butanol/Cineol/HCl (1:1:1). Die R<sub>F</sub>-Werte von 28 Pyridincarbonsäuren werden angegeben. Die Chromatogramme werden mit einem neuen Reagenz entwickelt, das Silberacetat, Essigsäure und Hydrazin enthält. Die Nachweisgrenze liegt bei weniger als 1 µg. / Mh. Chem. 94, 252 (1963) / -Re. [Rd 613]

(+)-1.4-Diphenylbutan-2.3-diol, ein neues, natürlich vorkommendes Glykol, wurde von R. Neher aus Hodengewebe von Stieren (1,5 g aus 2000 kg Gewebe) isoliert. Die Struktur wurde aufgeklärt und die Konfiguration durch Synthese bewiesen. Das neue Glykol, (1), C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, Fp = 146–147 °C, [α]<sub>D</sub> + 4,6 ± 0,9° (Chlf. c 1,0957), konnte aus Diphenylbutadien-1.3 durch Reduktion mit Natrium zum Buten-(2), dessen KMnO<sub>4</sub>-Oxydation zum rac.Diol (Fp = 123–126 °C), das



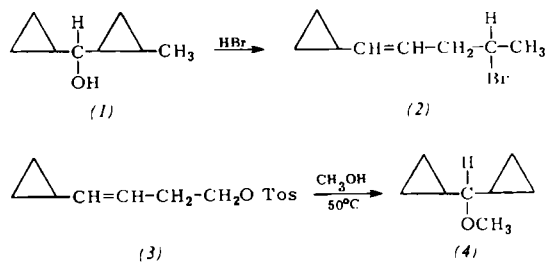
über das Hemidiphthalat mit (–)-Cinchonidin in (–)-(1) und (+)-(1) trennbar ist, synthetisiert und als (+)-(1) identifiziert werden. (1) besitzt keine östrogenen oder androgenen Eigenschaften. / Helv. chim. Acta 46, 1083 (1963) / -De. [Rd 611]

Die Aromatisierung eines kreuzkonjugierten Diensystems mit Zink zeigten S. M. Sharif, S. Nozoe, K. Tsuda und N. Ikekawa am Beispiel des Santonins, (1). Kochen von (1) mit der 10-fachen Gew.-Menge aktiviertem Zn in DMF mit 7,5 % H<sub>2</sub>O unter Rückfluß ergab 6β(H)7α(H).11β(H)-1-Desmethyl-desmotroposantonin (2), C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Nadeln vom Fp = 228 bis



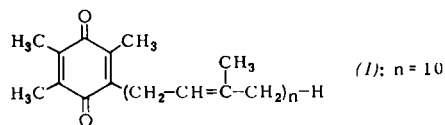
229 °C, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 115° (Chlf.), λ<sub>max</sub>(ε) 286,5 mμ (2820) in 20 bis 40 % Ausbeute. Das neue Santonin-Derivat (2) ist mit Pd/Tierkohle (260–270 °C) in 1-Methyl-7-äthyl-2-naphthol überführbar. / J. org. Chemistry 28, 793 (1963) / -De. [Rd 639]

Die säurekatalysierte Ringöffnung von 2-Methyldicyclopropylcarbinol (1) untersuchten M. Hanack und H. Eggenberger. (1) gibt mit HBr (48-proz., 0 °C, 1 h) fast ausschließlich (90 %) über eine Homoallylumlagerung 4-Brom-1-cyclopropylpenten-(1) (2), das mit feuchtem Ag<sub>2</sub>O den Cyclopropanring zurückbildet. Die Ringöffnung findet demnach bevorzugt am substituierten Ring unter Einhaltung der Regel von Markownikow statt. Die überwiegende Bildung von Dicyclopropylcarbinyl-Derivaten aus Homoallyl-Verbindungen wird



durch die Methanolyse von 1-Cyclopropylbuten-(1)-ol-(4)-p-toluolsulfonat (3) zu Dicyclopropyl-carbinylmethyläther (4) (93 %) um ein Beispiel erweitert. Im Gegensatz hierzu liefert die Methanolyse der p-Toluolsulfonate von 1-Methylbuten-(1)-ol-(4) und 1,1-Dimethylbuten-(1)-ol-(4) nur 40 % des Cyclopropyl-carbinylmethyläthers neben 60 % des Homallylmethyläthers. / Chem. Ber. 96, 1259 (1963) / -Ma. [Rd 621]

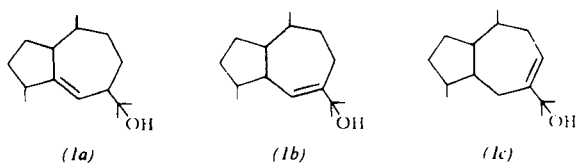
**Die Umwandlung von  $\alpha$ -Tocopherol im Tierkörper** wurde von C. Martius und E. Fürer mit Hilfe  $^{14}\text{C}$ - und tritium-markierter Verbindungen untersucht. Als Endprodukt einer Reihe von Umwandlungsprodukten konnte 2.5.6-Trimethyl-3(farnesyl-farnesyl-geranyl-geranyl)1.4-benzochinon, „ $\text{E}_{2(50)}$ “, (1), identifiziert werden. Versuche mit Trimethylbenzochinonen mit verschiedenen Seitenketten führten jeweils zu (1), was das aufgestellte Reaktionsschema der Vitamin-E  $\rightarrow$   $\text{E}_{2(50)}$ -Umwandlung (oxydative Verkürzung der Seitenkette um 15 C-Atome und Verwendung des verbleibenden Restes zum Aufbau der Seitenkette von (1)) stützt. Es wird angenommen,



daß die spezifische Vitaminwirkung von (1) ausgeht und nichts mit der bekannten Wirkung des Tocopherols als Antioxydants zu tun hat. Auffällig ist, daß die Umwandlung nicht nur bei Wirbeltieren (z.B. Hühnern), sondern auch bei Wirbellosen (z.B. Regenwürmern) festgestellt wurde. / Biochem. Z. 336, 474 (1963) / -De. [Rd 612]

**Der Bildungsmechanismus der Polypeptid-Kette** konnte von P. W. Jungblut bei der Biosynthese von Ratten-Serumalbumin durch Bestimmung des  $^{14}\text{C}$ -L-Leucin-Einbaues in ein entstehendes Protein geklärt werden. Die Polypeptidkette wird dabei, beginnend von der N-terminalen Aminosäure, durch aufeinanderfolgende Anlagerung der Aminosäuren gebildet. Die Synthesezeit von Albumin in den Ribosomen kann durch Extrapolation der Zeit, die von der  $^{14}\text{C}$ -Leucin-Injektion bis zum Zeitpunkt, zu dem alle Leucin-Reste des aus der Mikrosomenmembran isolierten Albumins gleiche spezifische Aktivität aufweisen, abgeschätzt werden. Es ergibt sich ein Wert von ca. 2 Min. für die Synthese der Peptidkette. / Biochem. Z. 337, 297 (1963) / -De. [Rd 686]

**Galbanol, ein azulen-bildender Sesquiterpenalkohol**, wurde von M. Wichtl aus Galbanum (Latex mehrerer Ferula-Arten) isoliert. Galbanol, (1),  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ ,  $\text{Kp}_9 = 142^\circ\text{C}$ ,  $d_{20}^{20} = 0,9466$ ,  $n_D^{20} = 1,4921$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +2^\circ 50'$  ( $c = 26,8$  in Aceton) aus



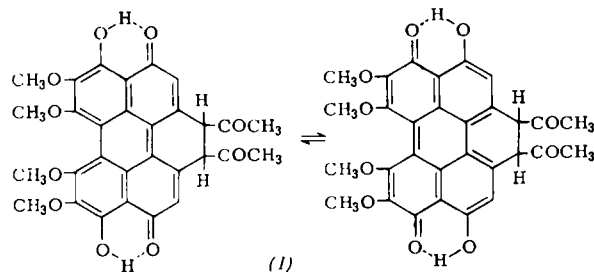
der schwerer wasserdampflichen Fraktion des ätherischen Öles durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Benzol und Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Chloroform

isoliert, konnte durch IR-Spektrum, Molrefraktion, Dehydrierung, Hydrierung und Wasserabspaltung als Azulenogen, tert. bicyclischer Sesquiterpenalkohol, erkannt werden. Er ist mit Guajol und Bulnesol isomer und hat die Formel (1a), (1b) oder (1c). (1) gibt bei S-Dehydrierung vorwiegend Guajazulen, bei Se-Dehydrierung Guajazulen und Isoguajazulen (ca. 1:1). / Planta med. 11, 53 (1963) / -De. [Rd 610]

**Neue stickstoffhaltige Glykoside** sind von H. H. Baer und F. Kienzle hergestellt und untersucht worden. Ringschluß von  $\text{OHC-CH(CH}_2\text{OH)-O-CH(OCH}_3\text{)-CHO}$  mit  $\text{H}_3\text{CNO}_2$  ergab außer 45 % des bereits bekannten Methyl-3-desoxy-3-nitro- $\beta$ -D-glucopyranosids (1) noch 30 % Methyl-3-desoxy-3-nitro- $\beta$ -D-galaktopyranosid (2),  $\text{Fp} = 131-132^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D = -32,6^\circ$  (in  $\text{H}_2\text{O}$ ), und etwa 1 % Methyl-3-desoxy-3-nitro- $\beta$ -D-mannopyranosid (3),  $\text{Fp} = 133-134^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D = -67^\circ$  (in  $\text{H}_2\text{O}$ ). Struktur und Konfiguration von (2) und (3) wurden durch Reduktion zum Methyl-3-amino-3-desoxy- $\beta$ -D-galaktopyranosid,  $\text{Fp} = 175-176^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D = -3,7^\circ$  (in  $\text{H}_2\text{O}$ ) bzw. Methyl-3-amino-3-desoxy- $\beta$ -D-mannopyranosid-hydrochlorid,  $\text{Fp} = 230-231^\circ\text{C}$  (Zers.),  $[\alpha]_D = -68,5$  (in  $\text{H}_2\text{O}$ ), und anschließende Hydrolyse zu den zugrundeliegenden bekannten freien Aminosukern bewiesen. Die Na-Salze der aci-Nitro-Form von (1)-(3) zersetzen sich in Wasser. Übertragung der Nitromethan-Ringschlußreaktion auf das Produkt aus der Perjodat-Oxydation von Sedoheptulosan ergab drei kristalline 2.7-Anhydro-4-desoxy-4-nitro- $\beta$ -D-heptulopyranosen, die ebenfalls nach der Hydrierung kristalline Hydrochloride lieferten. / 144. Meeting Amer. chem. Soc. 1963, 6 C / -Ha. [Rd 664]

**5-Methyl-tetrahydrofolat**, (1), Zwischenprodukt bei der enzymatischen Synthese der Methionin-Methylgruppe [1], wurde von A. R. Larrabee, S. Rosenthal, R. E. Cathou und J. M. Buchanan isoliert und charakterisiert. (1) wurde durch Ionenaustauscherchromatographie mit TEAE-Cellulose aus einem Fermentationsansatz mit L-Serin- $^{14}\text{C}$  als  $^{14}\text{C}$ -Quelle isoliert und durch N-Methylbestimmung und  $\lambda_{\text{max}}$  290 m $\mu$  bestimmt. (1) ist bei pH = 8,7 relativ oxydationsunempfindlich; es geht bei Oxydation in eine Substanz mit  $\lambda_{\text{max}}$  250 und 290 m $\mu$  (5-Methyl-5.6-dihydrofolat) über. (1) bildet sich aus 5.10-Methylentetrahydrofolat mit DPNH in Gegenwart von Methylentetrahydrofolat-reduktase und wird mit einem Enzymsystem (DPNH, FAD, ATP,  $\text{Mg}^{++}$ , Homocystein und ein  $\text{B}_{12}$ -Enzym enthaltend) in Methionin und Tetrahydrofolat überführt. (1) erwies sich als identisch mit Prolin A aus Leber und Serum. / J. biol. Chemistry 238, 1025 (1963) / -De. [Rd 640]

**Die Konstitution von Elsinochrom A** klärten T. J. Batterham und U. Weiss auf. Mehrere Arten der Pilzgattung *Elsinoe* (*Ascomycetes*) bilden rote Farbstoffe mit Erythroaphin-ähnlichem Spektrum („Elsinochrome“). Das aus *E. annonae* isolierte Elsinochrom A (1),  $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Fp} = 255^\circ\text{C}$ , dunkelrote Platten, hat auf Grund von IR- und NMR-Spektrum sowie der Ähnlichkeit des UV-Spektrums von (1) und



dessen Leukoacetat mit der von Erythroaphin und dessen Leukoacetat die Konstitution (1). Methylierung gibt die isomeren Dimethyläther, die in heißen polaren Lösungsmitteln leicht zu den Dehydroäthern (2) disproportionieren. / Proc. chem. Soc. (London) 1963, 89 / -Ma. [Rd 631]

[1] Vgl. Angew. Chem. 75, 583 (1963).