

untersuchte native Plasminogen als ein einheitliches Protein mit einem isoelektrischen Punkt von ungefähr pH = 6. Es wandert aber sowohl in der Stärkepulver-Elektrophorese in Puffern vom pH = 8,6 [2] als auch in der Stärkegel-Elektrophorese (*Smithies*) kathodisch. Bei letzterer wird das native Plasminogen außerdem in sechs Untereinheiten zerlegt.

[VB 745]

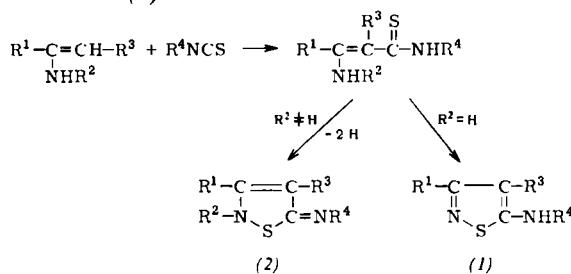
[2] H. Michl u. K. H. Slotta, Biochim. biophysica Acta 51, 617 (1961).

Synthese von Heterocyclen aus Senfölen

J. Goerdeler, Bonn

**GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg, am 27. Juni 1963
in Stuttgart**

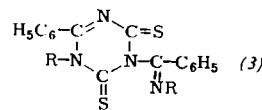
Alkyl-, Aryl- und Acylsenföle addieren sich an primäre und sekundäre Enamine vom Typ des α -Amino-crotonesters und des Malonester-amidins. Diese Addukte geben bei der Oxydation substituierte 5-Aminoisothiazole (1) bzw. 5-Imino-isothiazoline (2).



Folgende Abweichungen vom Normalverlauf wurden beobachtet: 1. Addition des Senföls an die Aminogruppe. 2. Falscher Verlauf der cyclisierenden Dehydrierung bei einigen Additionsverbindungen aus Arylsenföl. n und Dimedonimin führte zu Benzthiazol-Derivaten. 3. Verbindungen aus Enaminen und Acylsenfölen können spontan oder basenkatalysiert unter Wasserabspaltung in Thiopyrimidone übergehen. Aus entsprechenden Derivaten des Carbophenoxy-senföls entstehen unter Phenolabscheidung Thiouracil-Derivate. Diese neue Pyrimidin-Synthese verlief bisher in allen Fällen glatt.

Die v. Pechmann-Synthese substituierter 5-Amino-1,2,3-thiadiazole lässt sich auf Diazoessigester, Diazoacetamid und Diazoketone ausdehnen, wenn man Acylsenföle einsetzt. Im abgekürzten Verfahren tropft man zu der Lösung von Diazoessigester und Natriumrhodanid das entsprechende Säurechlorid. Wird Carbonylphenoxyensöl verwendet, erlangt man nach milder alkalischer Hydrolyse die primären 5-

Amino-1,2,3-thiadiazole, die sich acylieren, sulfonylieren und diazotieren lassen. - Imidoylsenföle (aus Imidoylchlorid und



Alkalirhodanid) dimerisieren spontan zu roten, hochschmelzenden Verbindungen, für die Struktur (3) angenommen wird. Hier liegt ein weiterer Fall für eine 1,4-Addition eines $X=C-N=C=Y$ -Systems vor. [VB 732]

[VB 732]

Untersuchungen zur Struktur und Funktion anionischer Polysaccharide des Bindegewebes

E. Buddecke, Tübingen

Biochemisches Kolloquium am 19. Juli 1963 in Gießen

Chondroitinsulfat (1) lässt sich aus vielen mesenchymalen Geweben als proteinfreies Heteropolysaccharid in kristalliner Form gewinnen. Chondroitin-4- und -6-sulfat sind in Knorpel- und Arteriengeweben in Hauptvalenz-Bindung mit einem spezifischen Protein verknüpft. Diese Chondroitinsulfat-Proteine (2) sind chromatographisch und in der analytischen Ultrazentrifuge einheitliche Makromoleküle, die 17–22 % Protein enthalten, charakteristische molekulare Kenngrößen (S_0 , D_0 , $[r]$) sowie ein höheres Molekulargewicht als (1) besitzen. Bis zu 20 Moleküle (1) können über den Proteineanteil verknüpft sein. Berechnungen und elektronenoptische Aufnahmen machen eine sphäroide Molekülform wahrscheinlich. Das physikochemische Verhalten von (2) ist für folgende funktionelle Eigenschaften wichtig:

Solvatisiertes (2) kann beträchtliche Mengen Lösungsmittel binden. Berechnungen des effektiven hydrodynamischen Volumens ergeben Werte bis zu 100 ml Wasser/g Substanz; die Werte für (1) liegen um 1-2 Größenordnungen niedriger.

(2) und Calcium-Ionen bilden Komplexe (Stabilitätskonstante: $\log K_{7,2} = 1,14$). Die hohen Gewebskonzentrationen an (2) führen z.B. im Knorpelgewebe zu einer 20- bis 30-fachen Calcium-Akkumulation gegenüber dem Blutplasma. In Gegenwart von Calcium-Ionen aggregiert (2); sein physikalisches Molekulargewicht nimmt zu.

Die Immobilisation von Lösungswasser durch (2)-Gele behindert die Diffusion von Fremdmolekülen in Abhängigkeit von deren Größe. Dieser „Molekularsiebeffekt“ ist möglicherweise für die physiologische Permeabilitätskontrolle im Zwischenzellraum von Bedeutung. (1) besitzt diese Fähigkeit nicht. [VB 7431]

RUNDSCHAU

Zur Serienmessung der Oberfläche feinteiliger Stoffe (0,3 bis 1000 m²/g) geben R. Haul und G. Dümbgen ein einfaches und rasches Meßverfahren auf der Basis der Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption an. Hierbei werden mehrere Proben gleichzeitig in einem Stickstoffstrom ausgeheizt. Anschließend werden nacheinander die Meßgefäße mit den Proben und ein gleichgroßes, ebenfalls mit Stickstoff von Atmosphärendruck gefülltes Vergleichgefäß mit flüssigem N₂ gekühlt. Aus der an einem Differentialmanometer abgelesenen Druckdifferenz und dem Einfülldruck (Atmosphärendruck) kann ohne zusätzliche Messung des Gleichgewichtsdruckes und Hinzunahme empirischer Eichfaktoren die Größe der Oberfläche einer Probe ermittelt werden. Die Messung dauert etwa eine halbe Std., die Auswertung wenige Min. Es können

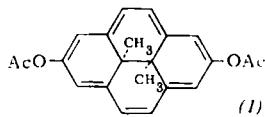
auch andere Gase verwendet werden. Ein nach diesem Prinzip arbeitendes Gerät ist von der Firma Ströhlein und Co., Düsseldorf, entwickelt worden. / Chem.-Ing.-Techn. 35, 586 (1963) / -H]. [Rd 690]

Die Darstellung und Polymerisation eines neuen Siloxans beschreibt *R. Brown*. Die Synthese eines Monomeren, das sowohl Siloxan- als auch polymerisierbare Methacrylgruppen enthält, gelang durch Umsetzung eines Mols Allyltrichlorsilan mit drei Molen Glycidylmethacrylat. Man erhielt eine klare, farblose, bei -10°C ohne Inhibitoren noch stabile Flüssigkeit, die beim Erwärmen auf 80°C oder nach Zugabe von Peroxydkatalysatoren zu einer transparenten, farblosen

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 Polymerat die gleiche Elementaranalyse wie das Monomere zeigt. / Polymer Letters 1, 207 (1963) / -Do. [Rd 678]

[Rd 678]

Ein aromatisches Molekül mit funktionellen Gruppen im Inneren der umgebenden π -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 Methyle-



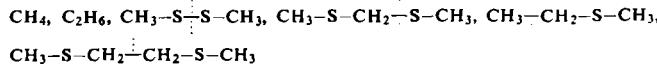
tritt bei einem sehr starken Feld auf, wie dies theoretisch ihrer Lage entspricht. Die chemischen Eigenschaften von (1) sind hinsichtlich Reaktionsfähigkeit und Beständigkeit gegen Licht, Hitze und Luft aromatisch im klassischen Sinne. / Science 140, 379 (1963) / - Ma. [Rd 628]

[Rd 628]

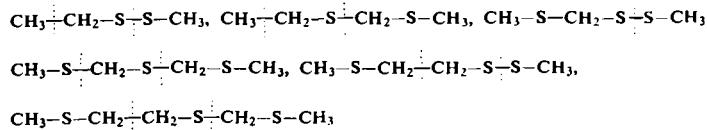
1,2-Dicyan-1,2-disulfonylähthylen, vierfach negativ substituierte Äthylen, synthetisierte *E. L. Martin* durch Kondensation von Dichlor-fumaronitril mit einem Salz einer Sulfinsäure. Die farblosen bis schwach gelben Verbindungen zersetzen sich beim Schmelzen oder bei Temperaturen > 200 °C. An der Doppelbindung 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]

[Rd 627]

Die Photolyse von Dimethylsulfid, die L. Horner und J. Dörges 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:



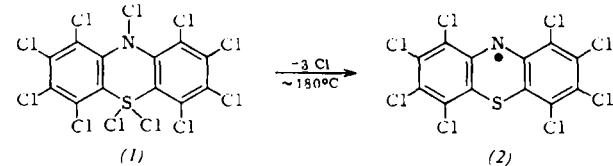
Für eine weitere Gruppe muß die Addition der Radikale an den Thioformaldehyd ($\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{h.v.}} \text{CH}_2\text{S} + \text{CH}_4$) eine Rolle spielen:



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

[Rd 679]

Octachlor-phenothiazinyl (2), ein sehr stabiles Stickstoffradikal, beschreiben C. Bodea und I. Silberg. Chlorierung von Phenothiazin in Nitrochlorbenzol gibt Undecachlor-phenothiazin (1), das bei sehr schnellem Erhitzen bei 210 °C schmilzt und sich anschließend unter Cl₂-Abgabe zersetzt. Beim Erhitzen mit einer Geschwindigkeit von 4 °C/min wird das gelbe (1) tiefgrün. Das Produkt schmilzt dann bei 375 °C. Bei ca. 180 °C werden 3 Cl-Atome unter Bildung des freien Radikals (2) abgespalten. Seine Konzentration ist relativ hoch und hängt etwas von den Zersetzungsbedingungen ab.



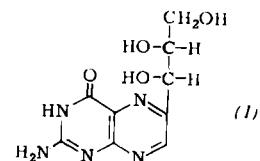
Die Existenz des Radikals wurde durch ESR erhärtet. Das Debye-Scherrer-Diagramm von (2) stimmt mit dem von Octachlor-phenothiazin überein. Das IR-Spektrum von (2) zeigt keine N-H-Banden. (2) ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich und thermisch sehr beständig (Sublimation bei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

[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 ± 500 und wirken nur schwach gerinnungshemmend. In den Endungen enthalten sie vermutlich die Konfiguration der Schleimsäure mit α -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 ± 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]

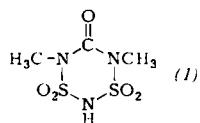
[Rd 622]

Konstitution und Synthese des Neopterins teilen *H. Rembold* und *L. Buschmann* mit. Das aus Bienenpuppen und Weiselzellenfuttersaft sowie spurenweise aus Flugbienen isolierte blau fluoreszierende Pterin, *Neopterin* (1), ist auf Grund des Permanganat-Abbaus zu 2-Amino-4-hydroxypteridincarbon-säure-(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



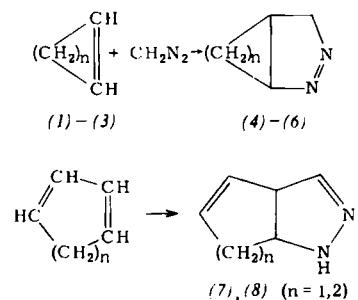
entsprechenden Zuckern (Ribose, Xylose, Arabinose) synthetisiert. Nach dem papierchromatographischen Verhalten im System Isopropanol/wäßrige Borsäure und der Inaktivität im Wachstumstest beim Protozoon *Crithidia fasciculata* hat (I) D-erythro-Konfiguration. (I) ist vermutlich das erste stabile Produkt 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), $F_p = 157^\circ\text{C}$ (Zers.), durch Reaktion von Imido-bis-schweifelsäurechlorid mit N,N'-Dimethylharnstoff. Die



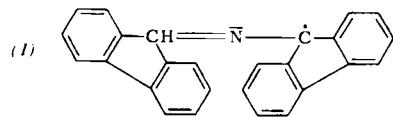
stark saure Verbindung bildet ein gut kristallisierendes Trimethyl-Derivat, $F_p = 150,5^\circ\text{C}$. Die IR-Spektren stehen mit der Konstitution in Einklang. / Naturwissenschaften 50, 353 (1963) / -Ma. [Rd 616]

Die Cycloaddition von Diazomethan an ungesättigte Kohlenwasserstoffe untersuchten *H. Paul*, *I. Lange* und *A. Kausmann*. CH_2N_2 reagiert mit den einfachen Cyclenen (1)–(3), $n = 2,3,4$, in Äther (Raumtemperatur, Lichtausschluß) unter Bildung der Δ^1 -Pyrazoline (4)–(6), die häufig recht beständig sind, manchmal aber leicht in die Δ^2 -Form übergehen. Die Ausbeuten nehmen mit wachsender Ringspannung ab (42, 20, 1%). Cyclische Diene reagieren stets nur mit 1 Mol



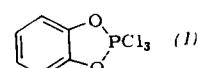
CH_2N_2 , wobei empfindliche bicyclische Δ^2 -Pyrazoline (7), (8) isoliert werden können. Dicyclopentadien addiert ausschließlich an der gespannten Doppelbindung unter Bildung eines sehr stabilen Δ^1 -Pyrazolins (28%). Die Methylenyclane (Methylenyclobutan, -pentan, -hexan, -heptan) geben mit mäßiger Ausbeute die Spiropyrazoline. / Z. Chem. 3, 61 (1963) / -Ma. [Rd 583]

Das Radikal Bis-biphenylen-2-aza-allyl (1) und dessen Dimeres stellen *R. Kuhn* und *F. A. Neugebauer* dar. 1,1,3,3-Bis-biphenylen-2-aza-propan wird mit tert. Butylhypochlorit in die N-Chlor-Verbindung überführt, die mit NaOH und $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung das Dimere liefert (Gesamtausbeute



78%). In DMF-Lösung dissoziert 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_3 zu Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (94% Ausbeute) und

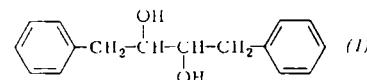


Chlorierung desselben in CCl_4 durch Einleiten von Cl_2 (Eiskühlung) erhalten; $K_{p13} = 132\text{--}135^\circ\text{C}$, $F_p = 61\text{--}62^\circ\text{C}$, 94%. (1) reagiert mit O-funktionellen Verbindungen als Ha-

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_5 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]

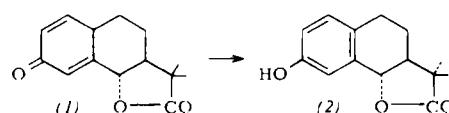
Pyridin-polycarbonsäuren und Methylpyridin-carbonsäuren wurden von *F. Kuffner* und *F. Schindler* papierchromatographisch getrennt. Diese Trennung ist für die Konstitutionsermittlung von Heterocyclen, insbesondere von Alkaloiden, wichtig. Als Laufmittel bewährte sich 2-Butanol/Cineol/HCl (1:1:1). Die R_F -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), $C_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$, $F_p = 146\text{--}147^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} + 4,6 \pm 0,9^\circ$ (Chlf. c 1,0957), konnte aus Diphenylbutadien-1,3 durch Reduktion mit Natrium zum Buten-(2), dessen KMnO_4 -Oxydation zum rac.Diol ($F_p = 123\text{--}126^\circ\text{C}$), das



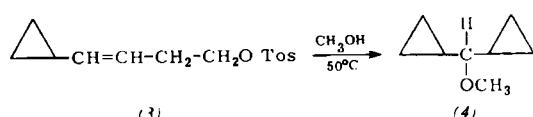
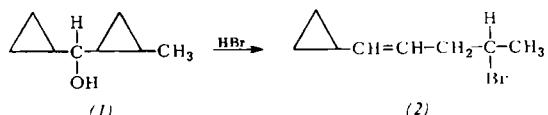
über das Hemidiphthalat mit (–)-Cinchonidin in (–)-(1) und (+)-(1) trennbar ist, synthetisiert und als (+)-(1) identifiziert werden. (1) besitzt keine östrogenen oder androgenen Eigenschaften. / Helv. chim. Acta 46, 1083 (1963) / -De. [Rd 611]

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_2O unter Rückfluß ergab $6\beta(\text{H})7\alpha(\text{H}).11\beta(\text{H})$ -1-Desmethyl-desmotroposantonin (2), $C_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Nadeln vom $F_p = 228$ bis



229 $^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} + 115^\circ$ (Chlf.), $\lambda_{max}(\text{ε}) 286,5 \text{ m}\mu$ (2820) in 20 bis 40% Ausbeute. Das neue Santonin-Derivat (2) ist mit Pd/Tierkohle (260–270 $^\circ\text{C}$) in 1-Methyl-7-äthyl-2-naphthol überführbar. / J. org. Chemistry 28, 793 (1963) / -De. [Rd 639]

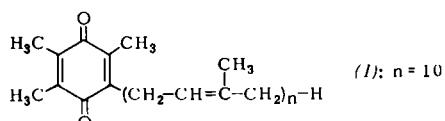
Die säurekatalysierte Ringöffnung von 2-Methyldicyclopropylcarbinol (1) untersuchten *M. Hanack* und *H. Eggensperger*. (1) gibt mit HBr (48-proz., 0 $^\circ\text{C}$, 1 h) fast ausschließlich (90%) über eine Homoallylumlagerung 4-Brom-1-cyclopropylpenten-(1) (2), das mit feuchtem Ag_2O den Cyclopropanring 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 Methanolysen von 1-Cyclopropylbuten-(1)-ol-(4)-p-toluolsulfonat (3) zu Dicyclopropyl-carbinylmethylether (4) (93 %) um ein Beispiel erweitert. Im Gegensatz hierzu liefert die Methanolysen der p-Toluolsulfonate von 1-Methylbuten-(1)-ol-(4) und 1,1-Dimethylbuten-(1)-ol-(4) nur 40 % des Cyclopropyl-carbinylmethylethers neben 60 % des Homomethylmethylethers. / Chem. Ber. 96, 1259 (1963) / -Ma.

[Rd 621]

Die Umwandlung von α -Tocopherol im Tierkörper wurde von C. Martius und E. Füller mit Hilfe ^{14}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,, $E_2(50)$ " (1), identifiziert werden. Versuche mit Trimethylbenzochinonen mit verschiedenen Seitenketten führten jeweils zu (1), was das aufgestellte Reaktionsschema der Vitamin-E $\rightarrow E_2(50)$ -Umwandlung (oxydative Verkürzung der Seitenkette um 15 C-Atome und Verwendung des verbleibenden Restes zum Aufbau der Seitenkette von (1)) stützt. Es wird angenommen,



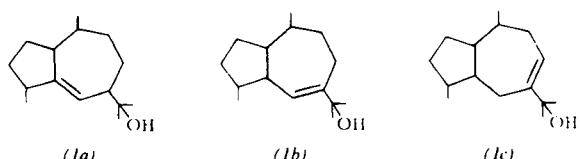
daß die spezifische Vitaminwirkung von (1) ausgeht und nichts mit der bekannten Wirkung des Tocopherols als Antioxidans zu tun hat. Auffällig ist, daß die Umwandlung nicht nur bei Wirbeltieren (z. B. Hühnern), sondern auch bei Wirbellosen (z. B. Regenwürmern) festgestellt wurde. / Biochem. Z. 336, 474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

[Rd 612]

Der Bildungsmechanismus der Polypeptid-Kette konnte von P. W. Jungblut bei der Biosynthese von Ratten-Serumalbumin durch Bestimmung des ^{14}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 Synthesesezeit von Albumin in den Ribosomen kann durch Extrapolation der Zeit, die von der ^{14}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), $C_{15}\text{H}_{26}\text{O}$, $Kp_9 = 142^\circ\text{C}$, $d^{20} = 0,9466$, $n_D^{20} = 1,4921$, $[\alpha]_D^{20} = +2^\circ 50'$ ($c = 26,8$ in Aceton) aus



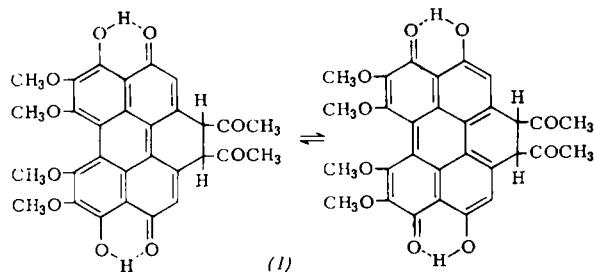
der schwerer wasser dampf flüchtigen Fraktion des ätherischen Öles durch Chromatographie an Al_2O_3 mit Benzol und Dünnenschichtchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Chloroform

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 $\text{OHC}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{O}-\text{CH}(\text{OCH}_3)-\text{CHO}$ mit H_3CNO_2 ergab außer 45 % des bereits bekannten Methyl-3-desoxy-3-nitro- β -D-glucopyranosids (1) noch 30 % Methyl-3-desoxy-3-nitro- β -D-galaktopyranosid (2), $Fp = 131-132^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D = -32,6^\circ$ (in H_2O), und etwa 1 % Methyl-3-desoxy-3-nitro- β -D-mannopyranosid (3), $Fp = 133-134^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D = -67^\circ$ (in H_2O). Struktur und Konfiguration von (2) und (3) wurden durch Reduktion zum Methyl-3-amino-3-desoxy- β -D-galaktopyranosid, $Fp = 175-176^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D = -3,7^\circ$ (in H_2O) bzw. Methyl-3-amino-3-desoxy- β -D-mannopyranosid-hydrochlorid, $Fp = 230-231^\circ\text{C}$ (Zers.), $[\alpha]_D = -68,5$ (in H_2O), und anschließende Hydrolyse zu den zugrundeliegenden bekannten freien Aminozuckern 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- β -D-heptopyranosen, die ebenfalls nach der Hydrierung kristalline Hydrochloride liefern. / 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}C als ^{14}C -Quelle isoliert und durch N-Methylbestimmung und $\lambda_{max} = 290 \mu\text{m}$ bestimmt. (1) ist bei $\text{pH} = 8,7$ relativ oxydationsunempfindlich; es geht bei Oxydation in eine Substanz mit $\lambda_{max} = 250$ und $290 \mu\text{m}$ (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, Mg^{++} , Homocystein und ein B_{12} -Enzym enthaltend) in Methionin und Tetrahydrofolat überführt. (1) erwies sich als identisch mit Presolin 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. annoneae* isolierte Elsinochrom A (1), $C_{26}\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{OCH}_3)_4$, $Fp = 255^\circ\text{C}$, 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).