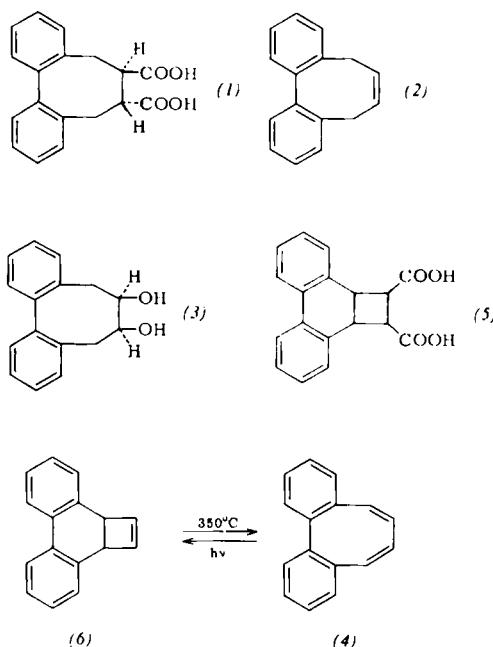


stand [3]. Die cis-Konfiguration dieses Glykols ergibt sich aus seiner Identität mit der aus (2) und OsO₄ erhaltenen Verbindung. Für diese ungewöhnliche cis-Hydroxylierung mit Perameisensäure dürfte eine Nachbargruppenbeteiligung eines der aromatischen Kerne verantwortlich sein [4]. Das Glykol (3) wurde anschließend mit Essigsäureanhydrid in sein Diacetat (Fp = 110–111 °C) übergeführt und dieses bei 550 °C im Vakuum pyrolysiert. Dabei erhielt man in 60-proz. Ausbeute (4), (Fp = 123–124 °C). Außer auf diesem Wege konnte (4) auch über sein Valenzisomeres (6) dargestellt



werden. Diese Verbindung (Fp = 171–172 °C) fällt in mäßiger Ausbeute an, wenn man auf die von dem Photoaddukt von Maleinsäureanhydrid an Phenanthren abgeleitete Säure (5) [5] unter den gleichen Bedingungen wie bei (1) Bleitetraacetat einwirken läßt. Kernresonanzspektrum und oxydativer Abbau zu Phenanthren-9,10-dicarbonsäure bewiesen die Struktur von (6). Die thermische Isomerisierung von (6) zu (4) erforderte die im Vergleich zur Spaltung einfacher Cyclobutene in Butadiene relativ hohe Temperatur von 350 °C. Hier bilden sich bereits in einer Ausweichreaktion Phenanthren und Acetylen [6]. Die Ursache für die bemerkenswerte thermische Stabilität von (6) ist augenscheinlich darin zu suchen, daß die Umlagerung von (6) in (4) der für die Cyclobuten-Butadien-Isomerisierung geltenden stereochemischen Regel, wonach cis-3,4-substituierte Cyclobutene selektiv 1,4-substituierte Butadiene mit cis-trans-Konfiguration liefern [7], zuwiderläuft. Bestrahlte man (4) mit UV-Licht, so bildete sich praktisch quantitativ (6) zurück [8].

Eingegangen am 19. August 1963 [Z 564]

[1] L. V. Dvorken, R. B. Smyth u. K. Mislow, J. Amer. chem. Soc. 80, 486 (1958).

[2] C. A. Grob, M. Ohta u. A. Weiss, Angew. Chem. 70, 343 (1958).

[3] Ein neben (3) isoliertes Glykol scheint trans-1,2,3,4-Dibenzocycloocta-1,3-dien-6,7-diol zu sein.

[4] R. Huisgen, Angew. Chem. 69, 341 (1957), postulierte eine solche Nachbargruppenbeteiligung zur Erklärung der solvolysischen Reaktivität des Tosylats von 1,2-Benzo-cycloocten-4-ol.

[5] D. Bryce-Smith u. B. Vickery, Chem. and Ind. 1961, 429.

[6] Vgl. dazu den Zerfall des Cyclobutenrings in eine Olefin- und eine Acetylenkomponente, G. Wittig u. U. Mayer, Chem. Ber. 96, 342 (1963).

[7] E. Vogel, Liebigs Ann. Chem. 615, 14 (1958); R. Criegee u. K. Noll, ibid. 627, 1 (1959).

[8] Für die photochemischen Versuche stellte uns Herr Professor G. O. Schenck, Mülheim/Ruhr, freundlicherweise Apparaturen zur Verfügung, wofür an dieser Stelle vielmals gedankt sei.

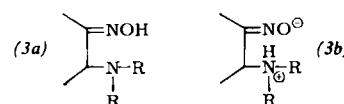
Cyclododecanonoxim und Cyclooctanonoxim aus Cyclododecatrienen bzw. Cyclooctadien

Von Dr. Horst Metzger

Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Während die Addition von Nitrosylchlorid an Cyclododecatriene normalerweise zu einem Gemisch stellungsisomerer Bis(chlor-nitroso-cyclododecadiene) mit benachbarter Stellung des Chloratoms und der Nitrosogruppe führt [1], erhält man die strukturisomeren Chlor-oximino-cyclododecadiene (1) mit gleichfalls benachbarter Stellung der Substituenten durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Cyclododecatriene in Gegenwart von Chlorwasserstoff. Geht man von der trans-trans-cis-Verbindung aus, so wird vorzugsweise eine trans-Bindung angegriffen.

Völlig analog verhält sich Cycloocta-1,5-dien. Auch hier addiert sich unter Bildung von 1-Chlor-2-oximino-cycloocten



(2) nur eine Molekel Nitrosylchlorid. Beide α -Chloroxime lassen sich mit sek. Aminen in Nitrolamine (3a) oder (3b) überführen.

Die drucklose Hydrierung von (1) bei 40–50 °C z. B. in Methanol in Gegenwart von Edelmetall-Katalysatoren führt recht glatt zum Cyclododecanonoxim als Hauptprodukt. Als Katalysator eignet sich hierfür insbesondere Palladium; bei Verwendung von Platin kann überwiegend Cyclododecylamin entstehen.

Im Gegensatz hierzu erhält man aus (2) und auch aus α -Chlorcyclooctanonoxim mit Palladium oder Platin ein Gemisch von Cyclooctanonoxim und Cyclooctanon neben Cyclooctylamin, der Schiffschen Base aus Cyclooctylamin und Cyclooctanon und Spuren α -Aminoäthylcyclohexan.

Eingegangen am 23. August 1963 [Z 577]

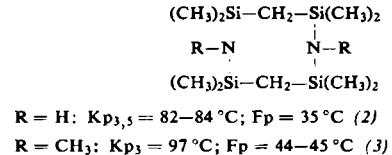
[1] DAS 1094741 (1959) Studienges. Kohle, Erf. E. Wilke, E. W. Müller u. J. Stedefeder. Bei dem von L. I. Zakharkin, Russ. Pat. 139317 (1960), angegebenen NOCl-Addukt handelt es sich nach unseren Ergebnissen um die dimere Nitrosoverbindung.

Aminosilane und Silazane mit Si—CH₂—Si-Gruppierung

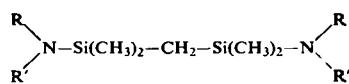
Von Dr. K. Lienhard und Prof. Dr. E. G. Rochow

Harvard University, Department of Chemistry, Cambridge, Massachusetts (USA)

Br—Si(CH₃)₂—CH₂—Si(CH₃)₂—Br (1) [1] reagiert mit NH₂R (R = H, CH₃) unter Bildung von Derivaten des 1,3,5,7-Tetrasila-2,6-diazacyclooctans, eines neuen heterocyclischen Ringsystems:



Die Verbindungen wurden durch Vakuumsublimation gereinigt. Sie werden durch Wasser und Alkohole rasch solvolysiert. (2) spaltet beim Erhitzen in Gegenwart von NH₄Br 2/3 Mol NH₃ ab. (1) reagiert mit Methylamin bei –50 °C zunächst unter Bildung von (4), welches während mehrstündigen Erhitzens auf Rückflußtemperatur CH₃NH₂ abspaltet und dabei teilweise zu (3) kondensiert.



$\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{CH}_3; K_{\text{p}} = 50,0 - 50,5^\circ\text{C}; n_D^{20} = 1,4404$ (4)
 $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5; K_{\text{p}} = 76 - 77^\circ\text{C}; n_D^{23} = 1,4535$ (5)

Das aus (1) und Diäthylamin dargestellte (5) läßt sich mit Piperazin umaminieren, wobei unter Abspaltung von Diäthylamin das Polymere



entsteht ($n \approx 14$).

Von den Verbindungen wurden die IR- und NMR-Spektren aufgenommen.

Eingegangen am 17. September 1963 [Z 582]

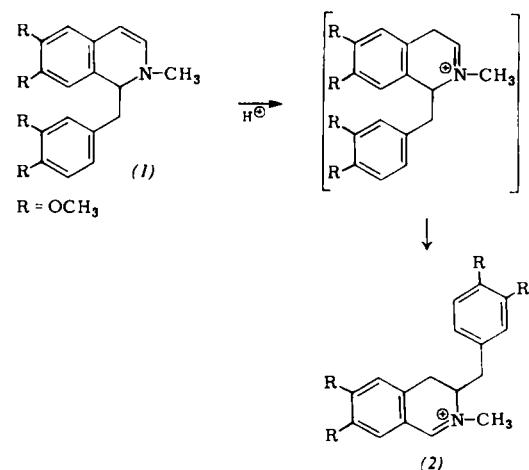
[1] K. Lienhard u. E. G. Rochow, Angew. Chem. 75, 638 (1963).

Umlagerung von N-Methyl-1,2-dihydropapaverin mit verdünnten Säuren

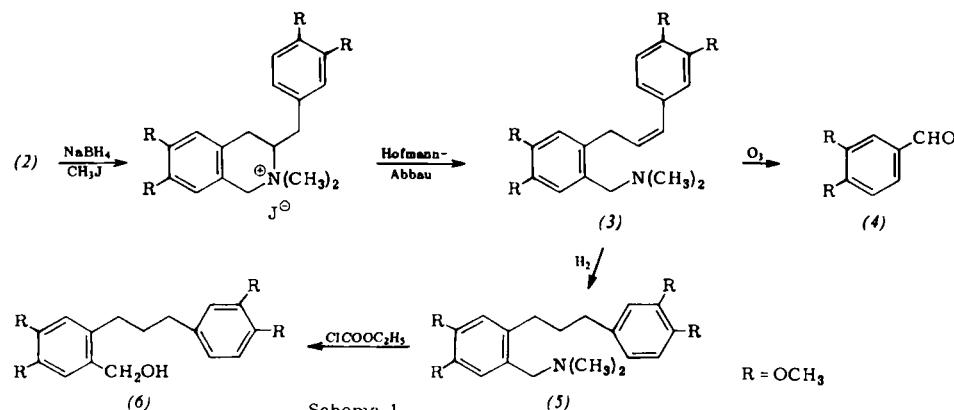
Von Priv.-Doz. Dr. J. Knabe, Dr. J. Kubitz und Apotheker N. Ruppenthal

Institut für Pharmazeutische Chemie der TH Braunschweig

N-Methyl-1,2-dihydropapaverin (1) wird durch Säuren irreversibel verändert [1]. Battersby und Binks [2] haben durch 25-stündiges Erhitzen von (1) in einem Gemisch aus Phosphorsäure und Ameisensäure N-Methylpavain erhalten. Wir haben gefunden, daß sich (1) beim Erhitzen mit verdünnten Säuren auf dem Wasserbad unter Verschiebung der isolierten C-N-Doppelbindung in Konjugation zum Aromaten und Wanderung des C-1-Substituenten in (2) umlagert.



(2) ergibt mit KCN ein „Pseudocyanid“, $F_p = 115 - 117^\circ\text{C}$. Die Konstitution wurde durch Abbau nach Schema 1 bewiesen.



Die Methinbase (3) liefert bei der Ozonisation als neutrales Spaltprodukt Veratrumaldehyd (4). Die hydrierte Methinbase (5) läßt sich als phenyloges O,N-Diacetal mit Chlorameisensäureäthylester [3] spalten, wobei der Alkohol (6) entsteht, der als Phenylurethan charakterisiert wurde ($F_p = 115 - 116^\circ\text{C}$). Das Phenylurethan des auf anderem Wege dargestellten Alkohols (6) und das des Abbauprodukts haben gleiche Schmelzpunkte, Mischschmelzpunkte und IR-Spektren.

Eingegangen am 3. September 1963 [Z 576]

[1] H. Schmid u. P. Karrer, Helv. chim. Acta 32, 960 (1949).

[2] A. R. Battersby u. R. Binks, J. chem. Soc. (London) 1955, 2888.

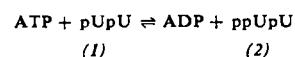
[3] Vgl. J. Knabe u. U. R. Shukla, Arch. Pharmaz. 295, 690 (1962).

Uridin-(5' → 3')-uridin-5'-pyrophosphat als Substrat für Polynucleotid-Phosphorylase

Von Prof. Dr. F. Cramer, Dipl.-Ing. H. Küntzel und Dipl.-Ing. S. Rittner

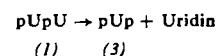
Medizinische Forschungsanstalt
der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen

Im Rohextrakt aus *Azotobacter vinelandii* befindet sich ein wahrscheinlich mit Nucleosidmonophosphat-Kinase [1] identisches Enzym, das folgende Reaktion katalysiert [2]:



Die beiden intermediär entstehenden Pyrophosphate ADP und (2) [(2) R_F Isopropanol-Ammonsulfat 2:1, aufsteigend = 0,42; R_F Polymin-Dünnsschicht [3] mit 0,5 M NaCl = 0,16] werden von der ebenfalls im Rohextrakt vorhandenen Polynucleotid-Phosphorylase in Gegenwart von Harnstoff zu Poly-adenyl-uridylsäure polymerisiert. In Anwesenheit von 1 M Harnstoff wird die phosphorolytische Spaltung des Dinucleotids durch Polynucleotid-Phosphorylase und damit der Einbau von Uriddylsäure über UDP als Zwischenprodukt verhindert; ebenso hemmt der Harnstoff die Phosphorolyse von Poly-adenyl-uridylsäure [4].

Die Struktur des synthetisch hergestellten Dinucleotids [5] (1) ($R_F = 0,045$ in Isopropanol-konz. $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 7:1:2) wurde durch Ribonuclease-Spaltung bewiesen; einzige Produkte sind Uridin-3',5'-diphosphat (3) und Uridin.



Ansatz: 3 μM (1), 3 μM ATP, 60 μM Trispuffer pH = 8,1, 6 μM MgCl_2 , 300 μM Harnstoff, 0,01 ml Rohextrakt (29 mg Protein pro ml); Endvolumen 0,3 ml; 30°C. Nach 24 h Inkubationszeit wurde das Polymere isoliert und alkalisch hydrolysiert (0,3 M KOH, 37°C, 20 h); das mit HClO_4 neutralisierte Hydrolysat wurde papierchromatographisch in 3'(2') AMP und 3'(2') UMP getrennt. Es wurden 0,4 μM ADP und 0,22 μM (2) eingebaut.