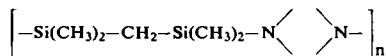


R = H, R' = CH₃: K_p = 50,0–50,5 °C; n_D²⁰ = 1,4404 (4)

R = R' = C₂H₅: K_p = 76–77 °C; n_D²³ = 1,4535 (5)

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



entsteht (n ≈ 14).

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

Eingegangen am 17. September 1963 [Z 582]

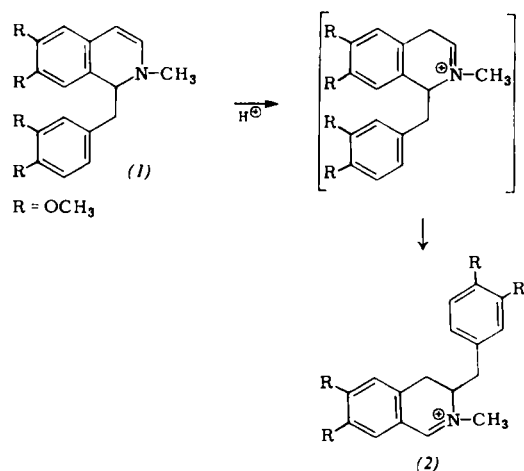
[1] K. Lienhard u. E. G. Rochow, Angew. Chem. 75, 638 (1963).

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

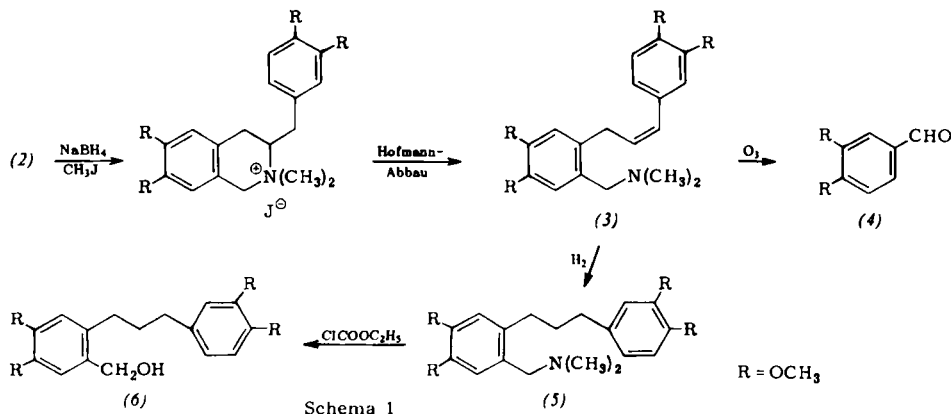
Von Priv.-Doz. Dr. J. Knabe, Dr. J. Kubitz und Apotheker N. Ruppenthal

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-Methylpavin 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“, Fp = 115–117 °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 (Fp = 115–116 °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.

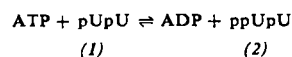
[3] Vgl. J. Knabe u. U. R. Shukla, Arch. Pharmaz. 295, 690 (1962).

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

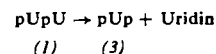
Medizinische Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen

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-Dünnschicht [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 Uridylsäure über UDP als Zwischenprodukt verhindert; ebenso hemmt der Harnstoff die Phosphorolyse von Poly-adenyl-uridylsäure [4].

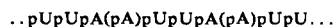
Die Struktur des synthetisch hergestellten Dinucleotids [5] (1) (R_F = 0,045 in Isopropanol-konz. NH₃–H₂O 7:1:2) wurde durch Ribonuclease-Spaltung bewiesen; einzige Produkte sind Uridin-3',5'-diphosphat (3) und Uridin.



Ansatz: 3 μM (1), 3 μM ATP, 60 μM Trispuffer pH = 8,1, 6 μM MgCl₂, 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 HClO₄ 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.

Im Blindversuch (gleicher Ansatz, jedoch ohne ATP) waren nach 24 h keine Spaltprodukte von (1) nachzuweisen.

Das Polynucleotid muß demnach etwa folgende Struktur haben:



Weitere Versuche mit gereinigten Enzymen und mit gemischten Oligonucleotiden sind in Arbeit.

Eingegangen am 13. September 1963 [Z 580]

[1] I. Liebermann, A. Kornberg u. E. S. Simms, J. biol. Chemistry 215, 429 (1955).

[2] pUpU (1) = Uridin-(5'-3')-uridin-5'-phosphat, ppUpU (2) = Uridin-(5' → 3')-uridin-5'-pyrophosphat.

[3] K. Randerath: Dünnschichtchromatographie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1963, S. 193.

[4] F. Cramer u. H. Küntzel, Biochim. biophysica Acta, im Druck.

[5] S. Rittner, unveröffentl. Versuche.

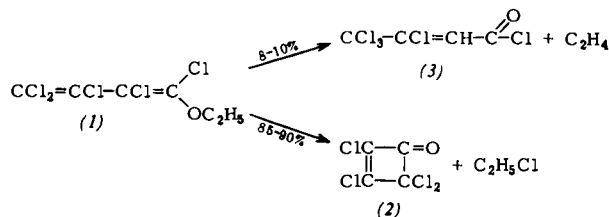
Perchlorcyclobutenon.

Eine neue Darstellung von Vierringen

Von Dr. G. Maahs

Chemische Werke Hüls AG., Marl, Kreis Recklinghausen

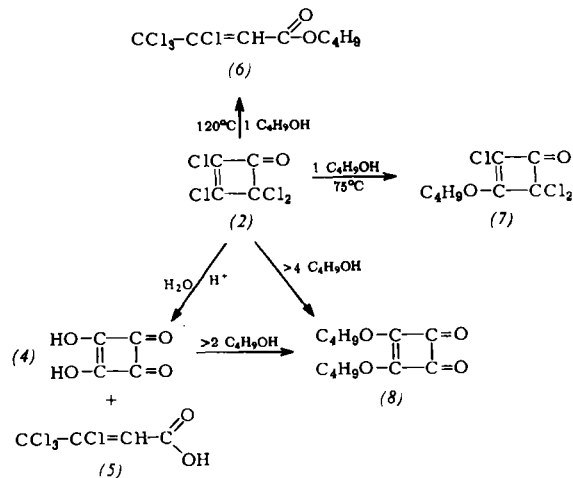
1-Äthoxy-pentachlor-1.3-butadien (1) [1] geht beim Erhitzen auf ca. 200 °C in das bisher unbekannte Perchlorcyclobutenon (2) über. (Umsatz 85 bis 90 %; Ausbeute 85 bis 90 %; Kp₁₀ = 58 °C; Kp₇₆₀ = 174 bis 176 °C; n_D²⁰ = 1,5303).



In einer Nebenreaktion bildet sich unter Äthylen-Abspaltung α-H-Tetrachlor-crotonylchlorid (3) (Ausbeute 8 bis 10 %; Kp₄ = 55 °C; n_D²⁰ = 1,5298).

Bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure geht (2) in 3.4-Dioxocyclobuten-diol (4) („Quadrat-Säure“) [2] und α-H-Tetrachlorcrotonsäure (5) über [mit 20-proz. H₂SO₄, ohne Rühren, bei 100 °C: 57 Mol% (4), 42 Mol% (5); mit 98-proz. H₂SO₄ und Zutropfen der berechneten Menge H₂O unter Rühren bei 110 °C: 90 Mol% (4) und 3 Mol% (5)]. (4) (Zers. Pkt. = 292 °C) ist in Wasser eine starke Säure und bildet mit zahlreichen Schwermetallen schwer lösliche Salze.

Einige weitere Umsetzungen von (2) gehen aus Schema 1 hervor.



Schema 1. Protolytische Reaktionen des Perchlorcyclobutenons.

(6) = α-H-Tetrachlorcrotonsäure-butylester: Kp₃ = 116 °C; n_D²⁰ = 1,4952; (7) = 1-Butoxy-2.4.4-trichlorcyclobuten-3-on: Kp_{2,5} = 110 °C; n_D²⁰ = 1,5101; (8) = „Quadratsäure“-di-butylester: Kp_{0,5} = 139 °C; n_D²⁰ = 1,4932.

Eingegangen am 24. September 1963 [Z 584]

[1] A. Roedig u. P. Bernemann, Liebigs Ann. Chem. 600, 1 (1956).
[2] J. D. Park, S. Cohen u. J. R. Lacher, J. Amer. chem. Soc. 84, 2919 (1962).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Internationales Symposium über Makromolekulare Chemie

Paris, 1. bis 6. Juli 1963

Das wissenschaftliche Programm enthielt 9 Haupt- und 110 Kurzvorträge, außerdem fanden über bestimmte Themen Diskussionssitzungen statt. Etwa 650 Teilnehmer aus 24 Ländern hatten sich angemeldet. Das Symposium wurde von der IUPAC veranstaltet.

Aus den Vorträgen:

H. Mark (Brooklyn, N.Y., USA), berichtete im Eröffnungsvortrag über die Copolymerisation verschiedenartiger polymerisationsfähiger Monomeren (z. B. C=C- mit C=O-Doppelbindungen und mit heterocyclischen Ringen). Radikalische Initiatoren, die kaum beeinflusst werden können, sind dazu nicht geeignet, wohl aber ionische Katalysatoren; die Komplexbildung des Gegen-Ions mit der wachsenden Kette und damit Struktur und Zusammensetzung des Poly-

meren sind für die einzelnen Initiatoren sehr verschieden und können z. B. durch Auswahl von Monomeren und Lösungsmitteln weitgehend verändert werden. So lassen sich Epoxyde mit Aldehyden, Methylmethacrylat oder Acrylnitril copolymerisieren.

Hochtemperaturbeständige Polymere können durch Einbau anorganischer Elemente (Si, F, B) dargestellt werden; hier ist es schwierig, höhere Molekulargewichte zu erreichen. Bei den organischen temperaturbeständigen Polymeren strebt man ein Kohlenstoffgerüst mit möglichst geringem H₂-Gehalt an, sei es durch Polykondensation [Polybenzimidazol (Marvel), Polyphenylene (Kovacic)], sei es durch nachträgliche Aromatisierung von Leiterpolymeren (Polyacrylnitril, 1.2-Polyisopren u. ä.). Zur Charakterisierung von Polymeren dient die Dichtegradienten-Ultrazentrifuge, die sowohl zur Taktizitätsaufklärung als auch für die Bestimmung der Zu-