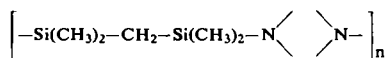


R = H, R' = CH₃: K_p = 50,0–50,5 °C; n_D²⁰ = 1,4404 (4)

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]

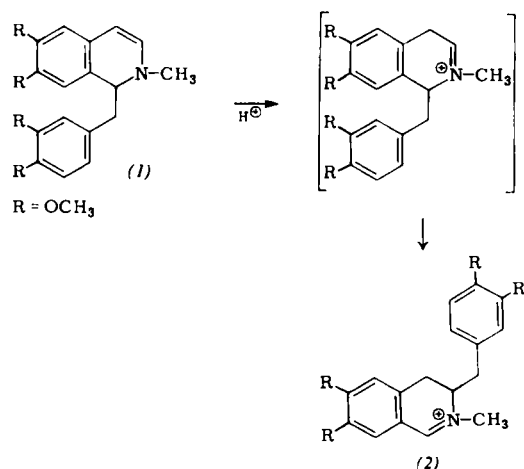
[1] K. Lienhard u. E. G. Rochow, Angew. Chem. 75, 638 (1963).

Umlagerung von N-Methyl-1.2-dihydropapaverin mit verdünnten Säuren

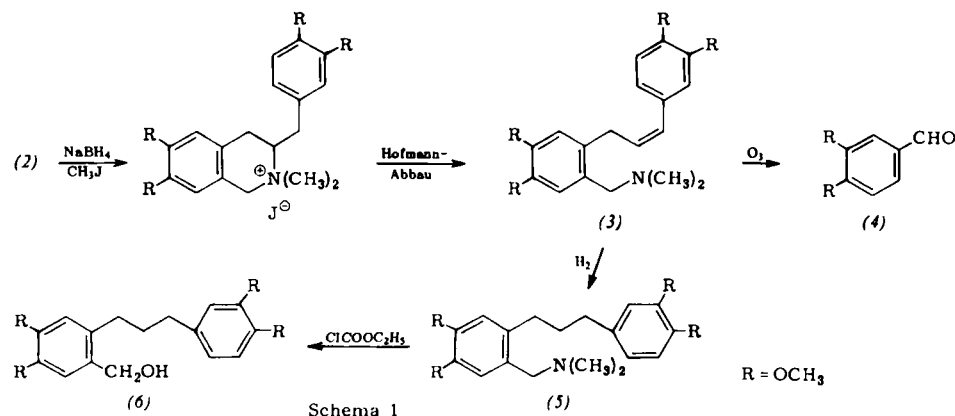
Von Priv.-Doz. Dr. J. Knabe, Dr. J. Kubitz und Apotheker N. Ruppenthal

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.



Schema 1

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.

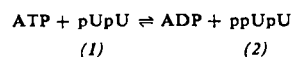
[3] Vgl. J. Knabe u. U. R. Shukla, Arch. Pharmaz. 295, 690 (1962).

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

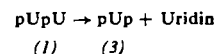
Medizinische Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen

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.