

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

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]

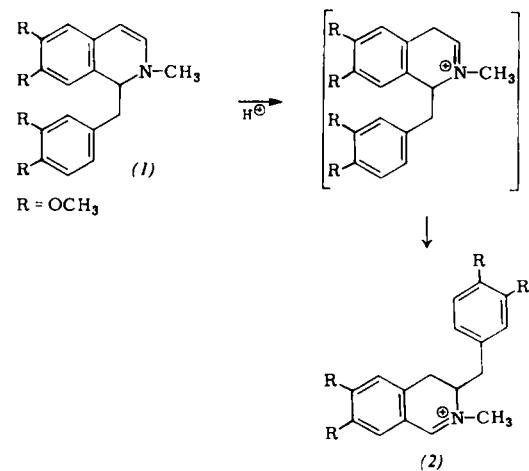
[1] K. Lienhard u. E. G. Rochow, Angew. Chem. 75, 638 (1963).

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

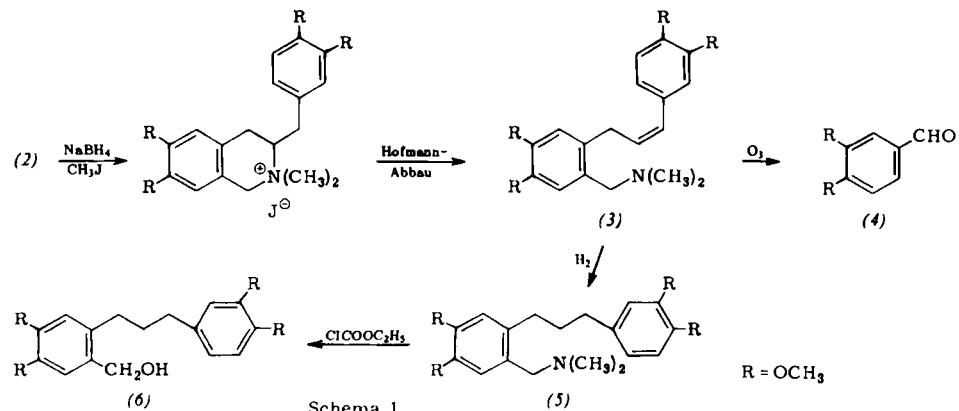
Von Priv.-Doz. Dr. J. Knabe, Dr. J. Kubitz und Apotheker N. Ruppenthal

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.

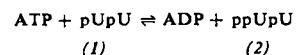
[3] Vgl. J. Knabe u. U. R. Shukla, Arch. Pharmaz. 295, 690 (1962).

### Uridin-(5' $\rightarrow$ 3')-uridin-5'-pyrophosphat als Substrat für Polynukleotid-Phosphorylase

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

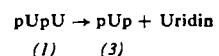
Medizinische Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen

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 Polynukleotid-Phosphorylase in Gegenwart von Harnstoff zu Poly-adenyl-uridylsäure polymerisiert. In Anwesenheit von 1 M Harnstoff wird die phosphorolytische Spaltung des Dinukleotids durch Polynukleotid-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 Dinukleotids [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  $\mu\text{M}$  (1), 3  $\mu\text{M}$  ATP, 60  $\mu\text{M}$  Trispuffer pH = 8,1, 6  $\mu\text{M}$   $\text{MgCl}_2$ , 300  $\mu\text{M}$  Harnstoff, 0,01 ml Rohextrakt (29 mg Protein pro ml); Endvolumen 0,3 ml; 30  $^\circ\text{C}$ . Nach 24 h Inkubationszeit wurde das Polymere isoliert und alkalisch hydrolysiert (0,3 M KOH, 37  $^\circ\text{C}$ , 20 h); das mit  $\text{HClO}_4$  neutralisierte Hydrolysat wurde papierchromatographisch in 3'(2') AMP und 3'(2') UMP getrennt. Es wurden 0,4  $\mu\text{M}$  ADP und 0,22  $\mu\text{M}$  (2) eingebaut.