

quenzen von (2) bis (7) sind interessant, weil der Bereich von 1500–1550 cm^{-1} bis jetzt als charakteristisch für NO-Brücken angesehen wurde [2]. Das Molekulargewicht der Verbindungen konnte nicht ermittelt werden, weil (2) bis (4) in Lösung zu unbeständig und (5) bis (7) fast unlöslich sind. Die Gegenwart von NO-Brücken kann allerdings wenigstens für (2) bis (4) ausgeschlossen werden, denn zwei NO-Brücken würden die Koordinationszahl des Ir(I) auf den unwahrscheinlichen Wert sieben erhöhen.

Eingegangen am 7. Oktober 1963 [Z 604]

[1] M. Angoletta, Gazz. chim. ital. 92, 811 (1962).

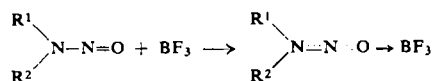
[2] R. B. King u. M. B. Bisnette, J. Amer. chem. Soc. 85, 2527 (1963).

Nitrosamin-Bortrifluorid-Komplexe [1]

Von Priv.-Doz. Dr. D. Klamann und Dr. W. Koser

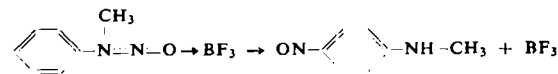
ESSO-Forschungslaboratorien Hamburg-Harburg

Beim Vereinigen äquimolarer Lösungen aliphatischer Nitrosamine und Bortrifluorid-ätherat oder beim Einleiten von gasförmigem Bortrifluorid in die ätherischen oder benzolischen Lösungen der Nitrosamine bei Raumtemperatur oder 0°C werden farblose, kristalline Komplexe der Zusammensetzung 1:1 erhalten. Mit Alkali lassen sich die N-Nitrosamine aus diesen Komplexen wiedergewinnen.



R¹ = Alkyl, Aryl; R² = Alkyl; R¹ + R² = cyclischer Rest

Die Stabilität der BF₃-Nitrosamin-Komplexe nimmt mit den Elektronendonator-Eigenschaften der am Amin-Stickstoff haftenden Reste und damit entsprechend der Theorie mit steigender Elektronendichte des >N=N=O-Systems zu. Die BF₃-Komplexe aliphatischer und heterocyclischer Nitrosamine können unter Feuchtigkeitsausschluß monatelang ohne Veränderung aufbewahrt werden. Das Nitrosamin des N-Monomethylanilins bildet quantitativ einen hellgelben BF₃-Komplex, der sich jedoch nach kurzer Zeit unter Dunkelgrün-Färbung in das p-Nitroso-N-methylanilin umlagert. Durch den Phenylkern wird die N=N-Bindung so stark belastet, daß die NO-Gruppe unter Ablösung des Bortrifluorids nach dem Fischer-Hepp-,Umlagerungs“-Mechanismus weiterreagiert:



Ein Komplex des Diphenyl-nitrosamins läßt sich nicht mehr isolieren; beim Zusammengeben der Nitrosamin- und Bortrifluorid-ätherat-Lösung färbt sich das Reaktionsgemisch auch unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß bei -20°C sofort tief blauschwarz unter Abscheidung eines geringen, schwarzen Niederschlags.

Die Bortrifluorid-Komplexe der Nitrosamine zeigen eine charakteristische IR-Bande bei 1500–1560 cm^{-1} (vgl. Tabelle 1), die im Bereich der von S. Hünig [2] dem mesomeren System >N=N⁺=O-R⁻ X⁻ zugeordneten Bande zwischen 1540 und 1575 cm^{-1} liegt. Nach spektroskopischen pK-Wert-Messungen lassen sich N-Nitrosamine primär am Sauerstoff protonieren [3]. Die O-Alkylierung der N-Nitrosamine [2] und der spektroskopische Nachweis einer Komplexbildung über das Sauerstoffatom bei Pd(II)-Komplexen von N-Nitrosaminen [4] lassen darauf schließen, daß bei den BF₃-Nitrosamin-Komplexen ebenfalls der Sauerstoff als Donoratom auftritt.

Tabelle 1. Nitrosamin-BF₃-Komplexe R¹R²N=NO...BF₃.

R ¹	R ²	Fp [°C] [a]	IR-Banden [cm ⁻¹] [b]
CH ₃	CH ₃	120–122	1560
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	51–52	1540
CH ₃	C ₆ H ₁₁	97,5–99	1540
C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁	131–132	1500 (Sch.)
CH ₃	C ₆ H ₅	ca. 65 (Zers.)	
	R + R ₁ = (CH ₂) ₃	184,5 (Zers.)	1520
	R + R ₁ = (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	170–172 (Zers.)	1535

[a] Im geschlossenen Rohr ermittelt, nicht korrigiert

[b] Gemessen in Nujol.

Die in einem Manipulator (glove box) unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß in quantitativer Ausbeute hergestellten, meist farblosen Kristalle wurden mit Äther gewaschen und im Vakuum-Exsikkator von anhaftendem Lösungsmittel befreit. Die BF₃-Nitrosamin-Komplexe sind stark hygroskopisch.

Eingegangen am 11. Oktober 1963 [Z 597]

[1] Kurze Originalmitteilung, die an anderer Stelle nicht mehr veröffentlicht wird.

[2] S. Hünig, L. Geldern u. E. Lücke, Angew. Chem. 75, 476 (1963).

[3] W. S. Layne, H. H. Jaffé u. H. Zimmer, J. Amer. chem. Soc. 85, 435 (1963).

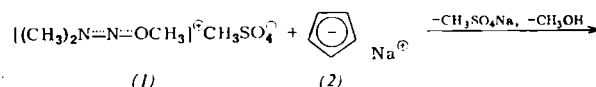
[4] R. D. Brown u. G. E. Coates, J. chem. Soc. (London) 1962, 4723.

Cyclopentadienon-hydrazon

Von Prof. Dr. K. Hafner und cand. chem. K. Wagner

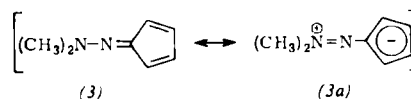
Institut für Organische Chemie der Universität München

Durch Alkylierung von Dimethyl-nitrosamin mit Dimethylsulfat erhielten wir Trimethyl-nitros-immonium-methosulfat (1) [1]. Dieses reagiert mit Cyclopentadien-natrium (2) in Tetrahydrofuran unter Bildung des monomeren Cyclopentadienon-N,N-dimethylhydrazons (3) (orange Blättchen, Fp = 14°C; Kp = 107–108°C/10 Torr; λ_{max} = 267,7 (3,31); 326,5 (4,41) mμ (lg ε) (in n-Hexan)).



(1)

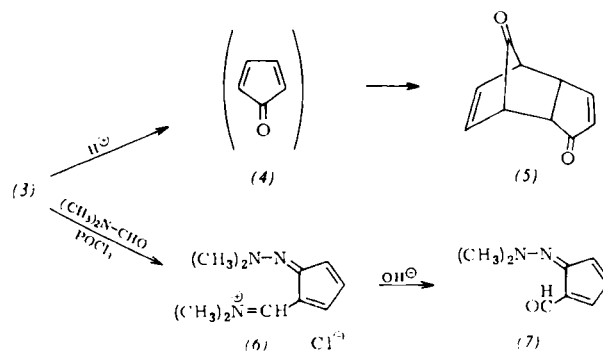
(2)



(3)

(3a)

(3) ist das erste als Monomeres beständige, im Fünfring unsubstituierte Cyclopentadienon-Derivat. Es läßt sich im Vakuum unersetzt destillieren und zeigt auch bei 200°C keine Tendenz zur Dimerisierung oder zur Reaktion mit Dienophilen. Sein Dipolmoment von 3,3 D weist auf eine gewisse Beteiligung der dipolaren Struktur (3a) am Grundzustand



dieses Aza-Analogen des 6-Dimethyl-amino-fulvens [2] hin. Die Hydrolyse von (3) mit 2 N H₂SO₄ führt über (4) unmittelbar zum dimeren Cyclopentadienon (5) [3]. Elektrophile Agenzien substituieren (3) im Fünfring. Beispielsweise liefert die Vilsmeier-Formylierung von (3) mit Dimethylformamid und Phosphoroxchlorid über das isolierbare Immonium-Salz (6) (Perchlorat: orange Nadeln, Fp = 135 °C, Zersetzung) den gleichfalls beständigen Aldehyd (7) (orange Nadeln, Fp = 65 °C; λ_{\max} = 251,8 (4,18); 373,5 (4,35 m μ) (lg ϵ) (in Methanol)).

Eingegangen am 8. Oktober 1963 [Z 596]

[1] Vgl. S. Hünig et al., Angew. Chem. 75, 476 (1963).

[2] K. Hafner et al., Angew. Chem. 75, 35 (1963).

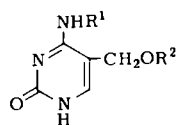
[3] K. Hafner u. K. Goliasch, Chem. Ber. 94, 2909 (1961); C. H. DePuy et al., J. Amer. chem. Soc. 81, 4629, 4920 (1959).

Synthese von 5-Hydroxymethyl-2'-desoxycytidin

Von Dr. Dr. R. Brossmer und E. Röhm

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg
Institut für Chemie

5-Hydroxymethyl-2'-desoxycytidin (9) ersetzt in der DNS verschiedener Bakteriophagen das gesamte Desoxycytidin und ist daher von besonderem Interesse. — Benzilylierung von 5-Hydroxymethylcytosin zum Benzyläther (1) (Fp = 250 °C (Zers.), Ausb. 90 %) und anschließende Acylierung, z. B. mit Benzoylchlorid in Pyridin, führt zu (2) (Fp = 174–175 °C; > 80 %).



(1) R¹ = H

R² = Benzyl

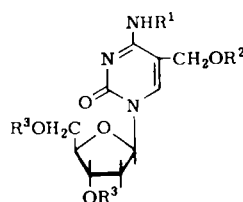
(2) R¹ = Benzoyl

R² = Benzyl

(2a) R¹ = R² = Benzoyl

(2) bildet ein toluol-lösliches Quecksilbersalz (3), dessen glatte Kondensation mit 3,5-Di-p-toluy-2-desoxy-D-ribofuranosylchlorid (Raumtemperatur) fast quantitativ die Mischung der anomeren Nucleoside gibt. Die Auftrennung gelingt durch Löslichkeitsunterschiede. β -Anomer (4) (Fp = 170–171 °C; $[\alpha]_D^{25}$ = –52° in Chloroform; 48 %). α -Anomer (5) (Fp = 128–129 °C; $[\alpha]_D^{25}$ = –114° in Chloroform; 35 %). Kochen von (4) in Methanol gibt (6) (Fp = 163–164 °C;

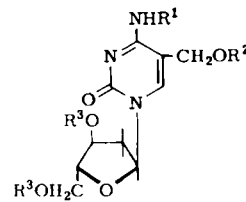
$[\alpha]_D^{25}$ = –42,7° in Chloroform; 80–85 %). Während katalytische Hydrierung von (4) zu 86 % (7) (Fp = 151–152 °C, $[\alpha]_D^{25}$ = –64,5° in Chloroform) liefert, gewinnt man aus (4) und (6) durch Abspaltung der Acylreste mit Na-Methylat-



(4) R¹ = Benzoyl

R² = Benzyl

R³ = p-Toluy

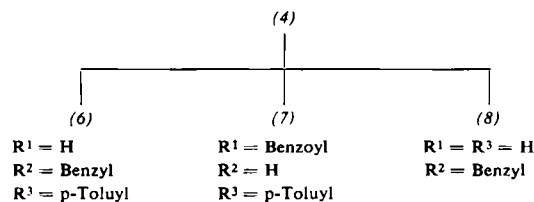


(5) R¹ = Benzoyl

R² = Benzyl

R³ = p-Toluy

Lösung (8) (Fp = 198–199 °C; $[\alpha]_D^{25}$ = +33° in Dimethylformamid; 91 %). Katalytische Hydrierung von (8) und Behandlung von (7) mit Na-Methylat-Lösung führt zum identischen freien (9) (Fp = 203 °C (Zers.); $[\alpha]_D^{25}$ = +51° in H₂O; Ausb. 35 % bez. auf (3), R_F 0,16–0,18 (Fließmittel: n-Butanol/H₂O (gesätt.), 0,31–0,33 n-Propanol/H₂O (5:1), aufsteigende Methode, UV-Absorption bei pH 1: λ_{\max} 283 m μ , 212 m μ , ϵ_{\max} 12,6·10³, 11,9·10³, λ_{\min} 243 m μ , ϵ_{\min} 1,6·10³, A 250/260 = 0,43, A 280/260 = 2,68).



(6) R¹ = H

R² = Benzyl

R³ = p-Toluy

(7) R¹ = Benzoyl

R² = H

R³ = p-Toluy

(8) R¹ = R³ = H

R² = Benzyl

Der Konstitutionsbeweis von (4) wurde durch Abbau zu β -Thymidin erbracht. Die Zuordnung der Konfiguration gelang zusätzlich durch Analyse des NMR-Spektrums. Legt man lediglich Wert auf die Darstellung von unsubstituiertem (9), so kann man von dem zweifach acylierten (z. B. benzoylierten) (2a) (Fp = 154–155 °C; 80 %) ausgehen, dessen Kondensation zum geschützten Nucleosid (Fp = 181–182 °C) ebenfalls glatt verläuft. Abspaltung aller Acyle liefert in einem Schritt (9). Wir berichten demnächst über die Darstellung von anderen Hydroxymethylcytosin-nucleosiden und von -nucleotiden. Eingegangen am 15. Oktober 1963 [Z 602]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Neues über die Inhaltsstoffe des grünen Knollenblätterpilzes

Th. Wieland, Frankfurt (Main)

Festkolloquium zu Ehren von W. Foerst,
am 14. Juni 1963 in Heidelberg

A. phalloides enthält außer den giftigen Inhaltsstoffen des Phallointyps (Phalloin, Phalloidin, Phallacidin) und des Amanitintyps (α -, β -, γ -Amanitin) weitere Cyclopeptide in geringer Konzentration. Aus den lipophilen Fraktionen konnte J. X. de Vries durch variationsreiche Chromatographie – zuletzt an SEPHADEX G 25 – zwei als Phallin A (1) und Phallin B (2) bezeichnete Substanzen bicyclischer Natur isolieren. (1) ist untoxisch und enthält Phenylalanin (2 Mol), Valin, Prolin, Alanin und Glycin. (2) zeigt das UV-Spektrum eines Phalloins, ist giftig (LD₅₀ = 15 mg/kg an der weißen Maus) und aus Phenylalanin, Valin, Prolin, Alanin, Threonin, Glycin, Tryptophan und γ -Hydroxyprolin aufgebaut. Möglicherweise ist für die toxische Wirkung außer dem intakten bicyclischen System auch die Anwesenheit einer γ -substitu-

ierten, lactonisierenden Aminosäure notwendig. Synthetische phalloin-ähnliche Verbindungen mit Leucin an Stelle der γ -Hydroxyverbindung sind ungiftig. Dies kann aber auch vom Auftreten einer untoxischen atropisomeren Form herrühren. Eine solche wurde neben dem giftigen Ketophalloidin bei der Cyclisierung des Seco-ketophalloidins mit Chlorameisensäureäthylester erhalten (I. Sangl).

Aus α -Amanitin entsteht mit Raney-Nickel durch einfache hydrogenolytische Entschwefelung der Chromophor des 6-Hydroxytryptophans, darüber hinaus eine bei 290 m μ maximal absorbierende Verbindung ohne phenolisches Hydroxyl. Ihr absorbierender Bereich bleibt bei der spezifischen Säurehydrolyse einer Peptidbindung unter Ringsprengung erhalten. Die Secoverbindung, ein Octapeptid, läßt beim Mikro-Abbau nach Edman, hier auf Silicagel als Träger, folgende Aminosäuresequenz erkennen (U. Geberl): Isoleucin, Glycin, UV-absorbierende Aminosäure, Glycin, Alanin (aus dem ursprünglichen Cysteinteil), Asparagin, Hydroxyprolin, γ -Di-hydroxy- β -methylleucin. Der Cyclo-octapeptidring des α -Amanitins wird also durch die noch unbekannte Schwefelbrücke in eine Tri- und Pentapeptidschleife geteilt. [VB 728]