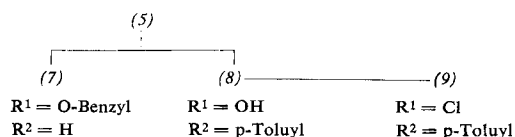


Durch selektive Abspaltung der Schutzgruppen erhält man partiell substituierte Nucleoside: Aus (5) entsteht mit Alkali (7) (Fp = 117–118 °C; 90 %), katalytische Hydrierung führt zu (8) (Fp = 167–169 °C; 98 %). Das allylständige Hydroxyl von (8) läßt sich leicht veräthern, z. B. zum Butyläther (Fp = 162–163 °C). Während die Umsetzung von (8) mit Thionylchlorid quantitativ (9) (Fp = 201–203 °C) liefert, ergibt alkalische Abspaltung der Acyle freies (1) (Fp = 180–182 °C; $[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$ in H_2O ; 90 %) [3].



Von (6) leitet sich analog der Stammbaum der bisher unbekannten α -Reihe ab. Freies α -Nucleosid (Fp = 169–170 °C; $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ in H_2O). (9) reagiert mit nucleophilen Substanzen zu biologisch interessanten Verbindungen. — Kondensation von (4) mit 2,3,4,6-Tetraacetyl- α -D-glucopyranosylbromid liefert das geschützte β -Nucleosid (10) (Fp = 124–126 °C; 80 %). Aus (10) entsteht über die 5-Hydroxymethyl-Verbindung das freie, zu (1) analoge N-Glucosid (Fp = 230–231 °C, $[\alpha]_D^{21} = +15^\circ$ in H_2O ; 61 %), das in der Natur bisher nicht gefunden wurde.

Eingegangen am 15. November 1963 [Z 618]

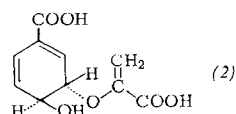
- [1] S. auch R. Brossmer u. E. Röhm, Angew. Chem. 75, 1105 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, No. 12 (1963).
[2] J. Farkaš u. F. Šorm, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 28, 1620 (1963), beschrieben (2) und (3) unabhängig von uns.
[3] In geringer Ausbeute entsteht (1) durch direkte Hydroxymethylierung von 2'-Desoxy-uridin: R. E. Cline, R. M. Fink u. K. Fink, J. Amer. chem. Soc. 81, 2521 (1959).

Nachweis eines stickstoff-freien Vorproduktes der Anthranilsäure in der Tryptophan-Biosynthese bei *Saccharomyces cerevisiae*

Von Doz. Dr. F. Lingens und Dipl.-Chem. W. Lück

Chemisches Institut der Universität Tübingen,
Biochemische Abteilung

Die Biosynthese des Tryptophans bei Mikroorganismen ist ab Anthranilsäure (1) weitgehend aufgeklärt. Vorprodukte von (1) sind bisher bei Tryptophan-Mangelmутanten nicht beschrieben worden. Kürzlich gelang uns der Nachweis eines stickstoff-haltigen Akkumulates im Medium einer Tryptophan-Mangelmутante von *S. cerevisiae* mit genetischem



Block vor (1) [1]. Aus dem Medium einer anderen Mutante, die ebenfalls wahlweise mit Tryptophan, Indol oder (1) wächst, ließ sich ein labiles, kristallines Akkumulat (Fp = 178–182 °C, Zers.) isolieren, dessen Eigenschaften der Struk-

tur eines 3-Enolbrenztraubensäureäthers der trans-3,4-Dihydro-protocatechusäure (2) entsprechen. (2) (UV-Maxima: $\lambda = 274$ und $224 \text{ m}\mu$ in Wasser) reagiert in der Kälte mit alkalischer Triphenyl-tetrazoliumchlorid-Lösung und verhält sich negativ gegenüber 2,6-Dichlorphenol-indophenol. Beim Erhitzen im Hochvakuum liefert (2) Brenztraubensäure (3) und Phenol. Disproportionierung von neutralisiertem (2) an Pd/C führt zu einer aromatischen Verbindung, die nach Ätherspaltung (3) und Protocatechusäure ergibt; im nicht neutralisierten Ansatz entstehen bevorzugt p-Hydroxybenzoesäure und (3). (2) läßt sich mit Perjodat spalten. Neben dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon von (3) wurde ein weiteres saures 2,4-Dinitrophenylhydrazon erhalten. Sein UV-Spektrum stimmt überein mit dem eines 2,4-Dinitrophenylhydrazons eines Mucondialdehydes. Durch Hydrierung von (2) mit Pt/ H_2 entsteht eine kristalline Verbindung, die durch Ätherspaltung unter milden Bedingungen [2] Milchsäure und eine Substanz liefert, die sich papierchromatographisch wie trans-3,4-Dihydroxy-cyclohexan-1-carbonsäure [3] verhält. (2) läßt sich enzymatisch in (1) umwandeln [4]. F. Gibson wies (2) als Verzweigungsprodukt der Aromaten-Biosynthese bei Bakterien nach [4]. Sein Konstitutionsbeweis für (2) (isoliert als labiles Ba-Salz) beruht auf spektroskopischen Daten (UV, IR und NMR).

Eingegangen am 15. November 1963 [Z 619]

- [1] F. Lingens, W. Lück u. W. Goebel, Z. Naturforsch. 18b, 851 (1963).
[2] R. D. Youssefieh u. Y. Mazur, Tetrahedron Letters 26, 1287 (1962).
[3] R. Grewe, A. Heinke u. Ch. Sommer, Chem. Ber. 89, 1978 (1956).
[4] F. Gibson u. L. M. Jackman, Nature (London) 198, 388 (1963).

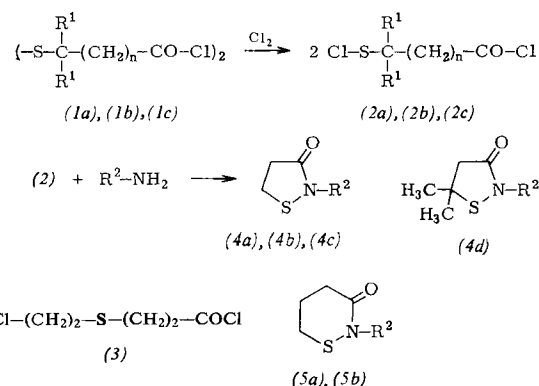
ω -Chlorsulfonyl-carbonsäurechloride

Von Prof. Dr. A. Lüttringhaus und Dr. Rupert Schneider

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/BrsG.

Aus Dithia-dicarbonsäuren konnten wir [1] mit Thionylchlorid die Dicarbonsäurechloride (1a), (1b) und (1c) gewinnen und diese durch Chlorolyse bei -25°C in CCl_4 nach Brintzinger [2] in die aliphatischen ω -Chlorsulfonyl-carbonsäurechloride (2a), (2b) bzw. (2c) überführen [3], und zwar in so hoher (bis 90 %) Ausbeute, daß sich die erhaltenen CCl_4 -Lösungen direkt für weitere Umsetzungen verwenden ließen, z. B. für die strukturbeweisende Addition an Olefine zu β -Chlorthioäthern. Aus (2a) und Äthylen entstand so 4-Thia-6-chlor-capronsäurechlorid (3) ($K_p = 80\text{--}81^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$). Die Umsetzung von (2a) in CCl_4 mit primären Aminen unter Zusatz von Pyridin — wobei Feuchtigkeit völlig auszuschließen ist — führte zu den neuen N-Alkyl-isothiazolidin-3-onen (4a), (4b) und (4c); (2b) lieferte (4d), (2c) die neuen N-Alkyl-tetrahydro-1,2-thiazin-3-one (5a) und (5b).

Die Heterocyklen (4a), (4b), (4c), (5a) und (5b), farblose Öle, zersetzen sich an feuchter Luft ziemlich rasch. Wäßrige Basen und Säuren spalten fast augenblicklich die S-N-Bin-



	R ¹	n	K _p [°C/Torr]		R ²	K _p [°C/Torr]
(1a)	H	1	130–150/10 ⁻³ [a]	(4a)	n-C ₄ H ₉	62–63/0,05
(1b)	CH ₃	1	120–130/10 ⁻³ [a]	(4b)	CH ₃	46–47/0,05
(1c)	H	2	150/10 ⁻³ [a, b]	(4c)	C ₆ H ₅	[c]
(2a)	H	1		(4d)	n-C ₄ H ₉	55/0,01
(2b)	CH ₃	1		(5a)	n-C ₄ H ₉	62–63/0,01
(2c)	H	2		(5b)	CH ₃	46/0,4

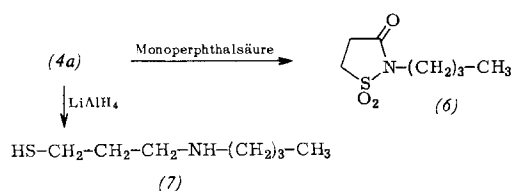
[a] Badtemperatur.

[b] Zersetzlich.

[c] Zersetzt sich bei der Destillation.

dung, wobei vermutlich [4] intermediär Carbonsäureamide mit ω -Sulfensäurefunktion auftreten, denn unter den Folge-substanzen fanden wir stets deren Disproportionierungsprodukte mit Disulfid-Natur, nämlich die (1) entsprechenden Diamide. Wesentlich beständiger ist (4d), ebenfalls ein farbloses Öl, mit tertiär gebundenem S-Atom.

Oxydation mit überschüssiger Monoperphthalsäure in Äther/Chloroform wandelt (4a) in N-Butyl-propansultam-3-on (6) um [5], während Lithiumalanat-Reduktion in Äther unter Ringöffnung zu 3-(Butylamino)-propan-1-thiol (7) (K_p = 82–84 °C/0,2 Torr) führt.



Eingegangen am 22. November 1963 [Z 620]

[1] R. Schneider, Dissertation, Universität Freiburg/Br., 1963.

[2] H. Brintzinger, K. Pfannenstiel, H. Koddebusch u. K. E. Kling, Chem. Ber. 83, 87 (1950).

[3] Kürzlich gelang N. Kharasch u. R. B. Langford, J. org. Chemistry 28, 1901 (1963), die Darstellung von 4-Chlorthio-butylchlorid (1c) auf anderem Wege.

[4] N. Kharasch: Organic Sulfur Compounds. Pergamon Press, Oxford–London–New York–Paris 1961, Bd. I, S. 351.

[5] Der Name Propansultam-3-on wurde von H. Baganz u. G. Dransch, Chem. Ber. 93, 784 (1960), vorgeschlagen.

Über hydrothermales Sintern

Von Prof. Dr. R. Brill und I. Melczynski

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

Es ist bekannt, Metallpulver thermisch zu sintern. Einen ähnlichen Effekt kann man bei einigen Metallpulvern erreichen, wenn man sie mit Wasser behandelt. Dieser Effekt wurde durch Zufall entdeckt, als wir versuchten, Carbonyleisenpulver in einem Soxhlet-Apparat mit Wasser zu waschen. Nach mehrstündiger Extraktion hatte sich aus dem Pulver ein fest zusammenhängender Kuchen gebildet. Wir fanden, daß die Eisenteilchen immer zusammenbacken, wenn man sie so lagert, daß sie in engem Kontakt miteinander stehen und sie dann mit warmem Wasser behandelt oder in Wasser kocht. Die dabei erhaltenen hydrothermal gesinterten Körper sind immerhin so fest, daß sie sich auf der Drehbank bearbeiten lassen. Dabei nimmt die freigelegte Oberfläche das für metallisches Eisen typische Aussehen an. Die Oberfläche läßt sich auch auf Hochglanz polieren. Unter dem Mikroskop zeigt die polierte Fläche eine körnige Struktur. Stark metallisch glänzende Partikel sind neben schwach reflektierenden und einigen dunklen Hohlräumen vorhanden. Das Röntgenogramm läßt neben den Linien des α -Eisens die des Eisenspinells erkennen. Beim Erhitzen in Wasser hat also offensichtlich die Oberfläche der Eisenteilchen mit Wasser reagiert, wobei als wesentliche Endstufe die wasserfreie Spinellphase

Fe₃O₄ entstanden ist, die die einzelnen Eisenpartikel fest untereinander verbindet.

Ganz ähnliche Effekte lassen sich an Aluminium und Zink beobachten. Dabei wurde von käuflichem Al- bzw. Zn-Pulver ausgegangen. Die röntgenographische Untersuchung ergab, daß Böhmit bzw. ZnO die Metallteilchen verbinden.

Es ist interessant, daß dieses Verbacken der Pulverteilchen der genannten Metalle immerhin zu einer Struktur führt, die mechanisch fest genug ist, um die Einlagerung von anderen Metallen, die für sich nicht hydrothermal sintern, oder auch von inerten Stoffen in beträchtlichen Mengen zu gestatten. Für die technische Anwendung scheint die mechanische Festigkeit der hydrothermal gesinterten Festkörper nicht ganz ausreichend zu sein. Immerhin lassen sie sich mit Nichtmetallen, z. B. Papier und Kunststoffen, bei der Herstellung leicht fest verbinden.

Wir beabsichtigen nicht, die hydrothermale Sinterung vom wissenschaftlichen oder technischen Gesichtspunkt aus weiter zu bearbeiten.

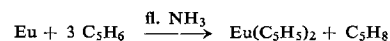
Eingegangen am 25. November 1963 [Z 622]

Europium-dicyclopentadienyl

Von Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. Hartmut Fischer

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Durch Umsetzen der blauen Lösung von metallischem Europium in flüssigem Ammoniak mit Cyclopentadien im Verhältnis 1:3,1, thermischen Abbau des gelben Reaktionsrückstandes bei 200 °C im Hochvakuum und anschließendes rasches Erhitzen auf 420–440 °C wurde gelbes Europium-dicyclopentadienyl in 20-proz. Ausbeute als kristallines Sublimat gefaßt, die erste ein zweiwertiges Lanthanid enthaltende „sandwich“-Verbindung. Die nach



sich bildende, in flüssigem Ammoniak und Dimethylformamid lösliche, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung zeigt mit 7,62 B. M. [1] nahezu den für das Eu²⁺-Ion zu erwartenden Paramagnetismus (7,9 B. M.). Der daraus zu folgender salzartige Charakter ist nach der Lage der γ_{CH} -Frequenz im IR-Spektrum bei 739 cm⁻¹ nur ganz schwach von kovalenten, zentrischen σ -Bindungsanteilen überlagert. Das Vorliegen symmetrischer Fünfringe ist aus der ν_{CH} -Bande bei 3077 cm⁻¹, der ω_{CC} -Bande bei 1435 cm⁻¹ und der δ_{CH} -Bande bei 1007 cm⁻¹ zu folgern. Die Ähnlichkeit von re_{Eu²⁺} und rs_{2⁺} mit 1,09 bzw. 1,10 Å und der gleiche Bindungscharakter prägen sich in der Übereinstimmung der entsprechenden Frequenzen von Sr(C₅H₅)₂ [2] (739, 3077, 1435 und 1008 cm⁻¹) und von Eu(C₅H₅)₂ aus.

Eingegangen am 22. November 1963 [Z 621]

[1] Nach Untersuchungen von K. E. Schwarzhaus.

[2] E. O. Fischer u. G. Stölzle, Chem. Ber. 94, 2107 (1961).

1.2- und 1.4-Hydrostannierung von konjugierten Dienen

Von Priv.-Doz. Dr. W. P. Neumann und
Dipl.-Chem. R. Sommer

Chemisches Institut der Universität Gießen

Die Hydrostannierung von α -Olefinen [1] verläuft radikalisch [2, 3]. Es erschien somit nötig, das Verhalten von konjugierten Dienen zu prüfen. Butadien, substituierte Butadiene (2) und Cyclopentadien werden bei 60–80 °C glatt radikalisch hydrostanniert. Radikalfänger hemmen, Radikalbildner beschleunigen stark. Man erhält nach (a) als Hauptprodukt das