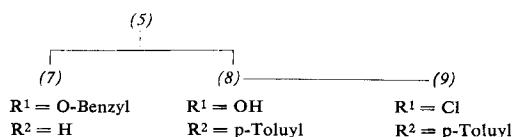


Durch selektive Abspaltung der Schutzgruppen erhält man partiell substituierte Nucleoside: Aus (5) entsteht mit Alkali (7) ( $F_p = 117\text{--}118^\circ\text{C}$ ; 90 %), katalytische Hydrierung führt zu (8) ( $F_p = 167\text{--}169^\circ\text{C}$ ; 98 %). Das allylständige Hydroxyl von (8) lässt sich leicht veräthern, z. B. zum Butyläther (Fp = 162–163 °C). Während die Umsetzung von (8) mit Thionylchlorid quantitativ (9) ( $F_p = 201\text{--}203^\circ\text{C}$ ) liefert, ergibt alkalische Abspaltung der Acyle freies (1) ( $F_p = 180\text{--}182^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$  in H<sub>2</sub>O; 90 %) [3].



Von (6) leitet sich analog der Stammbaum der bisher unbekannten  $\alpha$ -Reihe ab. Freies  $\alpha$ -Nucleosid ( $F_p = 169\text{--}170^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$  in H<sub>2</sub>O).

(9) reagiert mit nucleophilen Substanzen zu biologisch interessanten Verbindungen. – Kondensation von (4) mit 2,3,4,6-Tetraacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosylbromid liefert das geschützte  $\beta$ -Nucleosid (10) ( $F_p = 124\text{--}126^\circ\text{C}$ ; 80 %). Aus (10) entsteht über die 5-Hydroxymethyl-Verbindung das freie, zu (1) analoge N-Glucosid ( $F_p = 230\text{--}231^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{21} = +15^\circ$  in H<sub>2</sub>O; 61 %), das in der Natur bisher nicht gefunden wurde.

Eingegangen am 15. November 1963 [Z 618]

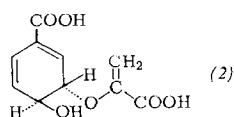
- [1] S. auch R. Brossmer u. E. Röhm, Angew. Chem. 75, 1105 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, No. 12 (1963).
- [2] J. Farkaš u. F. Šorm, Collect. czechoslov. chem. Commun. 28, 1620 (1963), beschrieben (2) und (3) unabhängig von uns.
- [3] In geringer Ausbeute entsteht (1) durch direkte Hydroxymethylierung 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-Mangelmutanten nicht beschrieben worden. Kürzlich gelang uns der Nachweis eines stickstoff-haltigen Akkumulates im Medium einer Tryptophan-Mangelmutante 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 ( $F_p = 178\text{--}182^\circ\text{C}$ , 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-Hydroxybenzoësäure und (3). (2) lässt sich mit Perjodat spalten. Neben dem 2,4-Dinitrophenylhydrazone von (3) wurde ein weiteres saures 2,4-Dinitrophenylhydrazone erhalten. Sein UV-Spektrum stimmt überein mit dem eines 2,4-Dinitrophenylhydrazons eines Mucondialdehydes. Durch Hydrierung von (2) mit Pt/H<sub>2</sub> 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. Youssefeyeh u. Y. Mazur, Tetrahedron Letters 26, 1287 (1962).
- [3] R. Grawe, A. Heinke u. Ch. Sommer, Chem. Ber. 89, 1978 (1956).
- [4] F. Gibson u. L. M. Jackman, Nature (London) 198, 388 (1963).

### $\omega$ -Chlorsulfenyl-carbonsäurechloride

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

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Aus Dithia-dicarbonsäuren konnten wir [1] mit Thionylchlorid die Dicarbonsäurechloride (1a), (1b) und (1c) gewinnen und diese durch Chlorolyse bei  $-25^\circ\text{C}$  in CCl<sub>4</sub> nach Brintzinger [2] in die aliphatischen  $\omega$ -Chlorsulfenyl-carbonsäurechloride (2a), (2b) bzw. (2c) überführen [3], und zwar in so hoher (bis 90 %) Ausbeute, daß sich die erhaltenen CCl<sub>4</sub>-Lösungen direkt für weitere Umsetzungen verwenden ließen, z. B. für die strukturbeweisende Addition an Olefine zu  $\beta$ -Chlorthioäthern. Aus (2a) und Äthylen entstand so 4-Thia-6-chlor-capronsäurechlorid (3) ( $K_p = 80\text{--}81^\circ\text{C}/0,1$  Torr). Die Umsetzung von (2a) in CCl<sub>4</sub> 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 Heterocyclen (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-

