

+68° (1 % in Dioxan). Spektren und chemische Eigenschaften des Grundalkohols zeigen, daß er nicht aromatisch ist und eine Carbonyl- sowie fünf Hydroxylgruppen enthält, von denen eine primär allylständig ist und zwei tertiär sind.

Tabelle 1. Biologische Wirksamkeit des reinen Cocarcinogens A 1, seines Grundalkohols (1) und dessen Triacetats (2). Test nach [3].

Substanz	LD <sub>50</sub> [µg/50 g]	E. E. [µg/Ohr]	Cocarcinogentest [a]	
			µg/Applikation [b]	Papillom/Maus [c]
A 1	10	0,009	10	9
(1)	5000	2,4	500	0
(2)	150	1,5	50	0,1

[a] Carcinogen: 1 µMol 9.10-Dimethylbenzanthracen.

[b] Applikation: zweimal wöchentlich während 12 Wochen.

[c] Nach 12 Wochen.

Der Naturstoff A 1 erweist sich im Toxizitätstest an Fröschen (LD<sub>50</sub>), im Entzündungstest am Mäuseohr (E.E.) und im Cocarcinogentest an der Rückenhaut der Maus als hochwirksam, vermag aber – ohne Vorbehandlung mit unterschwelligen Dosen eines Carcinogens – in 12 Wochen keine Papillome zu erzeugen. Durch Säuren oder Alkalien verliert die Substanz ihre biologische Wirksamkeit. Der Grundalkohol (1) ist in den applizierten Mengen (Tabelle 1) nicht wirksam. Das Triacetat (2) zeigt dagegen eine gegenüber A 1 stark abgeschwächte, aber signifikante Wirkung. Andere chemische und auch biologische Daten wurden an Substanzen gewonnen [5], für die keinerlei Reinheitskriterien bekannt sind.

Eingegangen am 27. Dezember 1963 [Z 654]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[\*] Früher (vgl. [2]) mit a bezeichnet.

[1] E. Hecker, Chemiker-Ztg. 86, 272 (1962).

[2] E. Hecker, Angew. Chem. 74, 722 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 602 (1962).

[3] E. Hecker, Z. Krebsforsch. 65, 325 (1963).

[4] E. Hecker, Chem. Ber. 88, 1666 (1955).

[5] B. L. van Duuren, E. Arroyo u. L. Orris, J. med. pharmac. Chem. 6, 616 (1963); Nature (London) 200, 1115 (1963).

## Ringschlußreaktionen durch Autoxydation von Bis-triphenyl-phosphinalkylenen

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. H. Häberlein und Dr. O. Kratzer

Institut für Organische Chemie  
der Technischen Hochschule München

Bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Phosphinalkylene der Struktur R-CH=P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> entstehen Olefine R-CH=HC-R [1]. Unter den gleichen Bedingungen kann die Autoxydation von Bis-phosphinalkylenen (1) zu Cycloolefinen (2) führen. Tabelle 1 zeigt Beispiele.

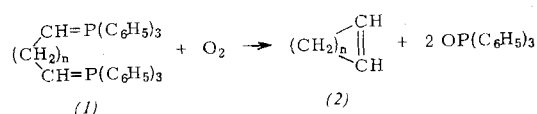
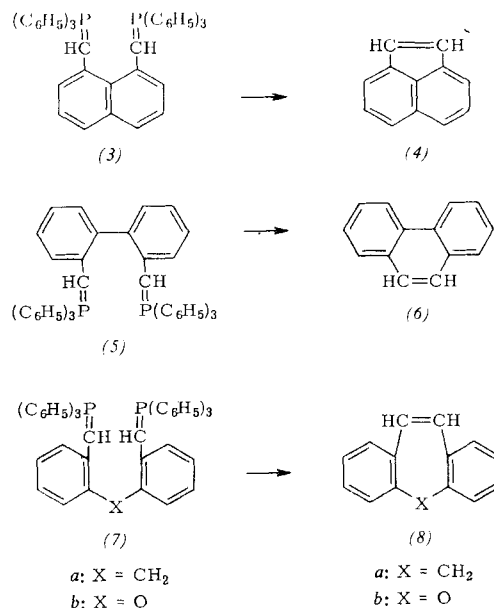


Tabelle 1. Cycloolefine (2) durch Autoxydation von Bis-phosphinalkylenen (1).

n	Cycloolefin (2)	Ausb. an (2) [%]
5	Cyclohepten	61
4	Cyclohexen	60
3	Cyclopenten	68
2	Cycloocta-1.5-dien	52

Bei n = 2 erfolgt eine cyclisierende Dimerisierung zum Acht-ring. Analog kann man polycyclische Ringe aufbauen.



Aus dem Naphthalin-Derivat (3) erhält man Acenaphthylen (4) (30 %) und aus dem Biphenyl-Derivat (5) Phenanthren (6) (45 %). (7a) ergibt bei der Autoxydation Dibenzocycloheptatrien (8a) vom Fp = 133 °C (45 %) und (7b) Dibenzoxepin (8b) vom Fp = 111 °C (52 %).

Eingegangen am 18. Dezember 1963 [Z 643]

[1] H. J. Bestmann u. O. Kratzer, Chem. Ber. 96, 1899 (1963).

## Desaminothiamin-pyrophosphat, ein starker Hemmstoff der Carboxylase [1]

Von Dr. habil. A. Schellenberger und Dr. W. Rödel

Institut für Organische Chemie  
der Universität Halle-Wittenberg

Desaminothiamin ließ sich wie folgt synthetisieren: 4-Chlor-2-methylpyrimidin-5-essigsäureäthylester [2] wurde mit NaSH in 91-proz. Ausbeute in die 4-Mercapto-Verbindung (Fp = 185 °C) übergeführt, diese mit Raney-Nickel in siedendem Wasser zum 2-Methylpyrimidin-5-essigsäureäthylester entschweifelt (Kp = 104 °C/3 Torr, Ausbeute 34 %) und über das Hydrazid (Fp = 160 °C, Ausbeute 98 %) sowie durch zweimalige Behandlung mit NaNO<sub>2</sub> in das 2-Methyl-5-hydroxymethylpyrimidin (Fp = 105 °C, Ausbeute 31 %) übergeführt. Erhitzen mit HBr/Eisessig auf 100 °C ergab das 5-Brommethyl-Derivat, das sich roh mit 4-Methyl-5-(β-hydroxyäthyl)-thiazol zum Desaminothiamin-bromid (Hydrobromid?) vereinigen ließ. Aus dem Bromid wurde durch Schütteln mit einer methanolischen AgCl-Suspension das Chlorid (Hydrochlorid?) dargestellt und dieses durch Chromatographie an einer Cellulose-Säule (Schleicher & Schüll Nr. 123a) gereinigt. Das Produkt kristallisierte nach mehrwöchigem Stehen. Analysenrein läßt sich Desaminothiamin als gut kristallisierendes Perchlorat (Fp = 204 °C, Zers.) erhalten.

Die Phosphorylierung mit entwässelter Orthophosphorsäure [3] ergab ein aus Mono-, Di- und Triphosphorsäureester sowie Phosphat bestehendes Gemisch, das papier- oder dünn-schicht-elektrophoretisch getrennt wurde. Die Fraktionen ließen sich mit Wasser eluieren.