

Secalonsäure, welches die Methylgruppe trägt, die in (3) gezeigte absolute Konfiguration. Da das Proton am Carbinol-Kohlenstoff C-5 im KMR-Spektrum (in Pyridin) bei $\delta = 4,18$ (Tetramethylsilan = 0) ein Dublett mit $J = 9$ Hz bildet, steht das Proton an C-5 trans-diaxial zum Methin-Proton an C-6. Damit ist die Hydroxygruppe als trans-diaquatorial zur Methylgruppe festgelegt. Die Konfiguration der Methoxycarbonyl-Gruppe ergibt sich aus dem Massenspektrum und der Rotationsdispersion der Secalonsäuren A und B. Fast spiegelbildliche Cotton-Effekt-Kurven [6] mit ungewöhnlich hohen Extremwerten für Secalonsäure A ($[\alpha]_{246}^{22} = 133000^\circ$) und Secalonsäure B ($[\alpha]_{246}^{23} = -115000^\circ$) in Chloroform zeigen [7], daß sich die beiden Diastereomeren in der Konfiguration an einer Ringverknüpfung, also an der angularen Methoxycarbonyl-Gruppe, unterscheiden. In der Secalonsäure A (3) muß die Methoxycarbonyl-Gruppe die weniger stabile cis-quasixiale Position zur benachbarten Hydroxygruppe haben, da sie beim Elektronenbeschuß im Massenspektrometer leichter abgespalten wird [7] (das Fragment $M - CO_2CH_3$ ist, bezogen auf das Molekül-Ion, 2,7 mal intensiver als bei der Secalonsäure B) [8].

Eingegangen am 19. März 1964 [Z 710]

[1] Mutterkorn-Farbstoffe, 7. Mitteilung. — 6. Mitteilung: B. Franck u. E. M. Gottschalk, Angew. Chem. 76, 438 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, (1964), im Druck.

[2] B. Franck, O. W. Thiele u. T. Reschke, Chem. Ber. 95, 1328 (1962).

[3] B. Franck u. G. Baumann, Chem. Ber. 96, 3209 (1963).

[4] J. W. Apsimon, A. J. Corran, N. G. Creasey, W. Marlow, W. B. Whalley u. K. Y. Sim, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 313.

[5] Stabile, an C-9 epimere Umwandlungsprodukte, wie sie von W. B. Whalley et al. [4] angenommen werden, kann es daher nicht geben.

[6] Gemessen von S. Shibata, Tokio.

[7] Vgl. C. Djerassi: Optical Rotatory Dispersion, McGraw-Hill, New York 1960, S. 64; H. G. Leemann u. S. Fabbri, Helv. chim. Acta 42, 2696 (1959).

[8] Vgl. K. Biemann: Mass Spectrometry. McGraw-Hill, New York 1962, S. 144.

Neue Synthese von Pyrrol-2-carbonsäure-Derivaten

Von Prof. Dr. G. Kresze und Dipl.-Chem. J. Firl

Organisch-chemisches Institut
der Technischen Hochschule München

Durch Diensynthese von Butadiencarbonsäureestern (1) mit Nitrosobenzolen in CH_2Cl_2 erhält man die 1,2-Oxazin-Derivate (2), die nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleiben. Beim Umsatz von (1) mit 1-Chlor-1-nitrosocyclohexan in Äthanol fallen die Hydrochloride (3) aus (Tabelle 1). Verbindungen wie (2) und (3), die an C-6 ein acids H-Atom besitzen, gehen mit Basen, am besten jedoch durch Chromatographieren aus einem wasserfreien, un-

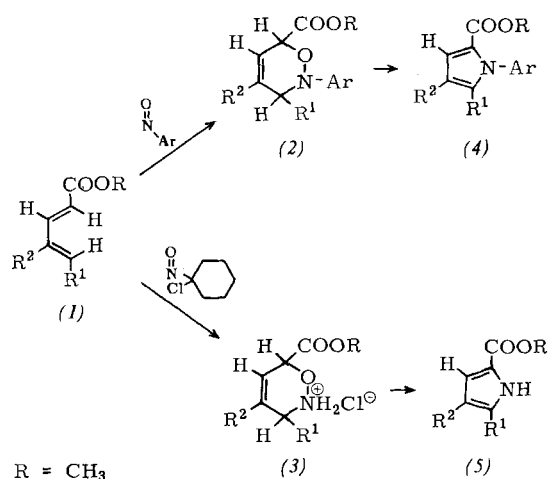


Tabelle 1. Substituenten und Eigenschaften der Verbindungen (2), (3), (4) und (5).

Verb.	R ¹	R ²	Ar	Fp [°C]	Ausb. [%]	Verb.	Fp [°C]	Ausb. [%] [a]
(2a)	CH ₃	H	C ₆ H ₅	58 [b]	93	(4a)	39 [c]	76
(2b)	CH ₃	H	p-ClC ₆ H ₄	63 [b]	92	(4b)	83 [b]	79
(2c)	H	H	p-ClC ₆ H ₄	74 [b]	83	(4c)	90 [b]	80
(2d)	C ₆ H ₅	H	p-ClC ₆ H ₄	85 (Zers.)	55 [d]	(4d)	145 [b]	77
(2e)	CH ₃	Br	p-ClC ₆ H ₄	[b], [e]	74	(4e)	89 [b]	55
(3a)	H	H	[f]	[f]	92	(5a)	74 [c]	85
(3b)	CH ₃	H	[f]	[f]	72	(5b)	101 [c]	88

[a] Bezogen auf die Ausgangsaddukte; bei (4e) auf (1).

[b] Aus Hexan.

[c] Sublimiert.

[d] Daneben 35 % des isomeren Addukts.

[e] Zur Pyrrolsynthese diente das Rohprodukt.

[f] Die Hydrochloride wurden in die freien Basen umgewandelt und diese ohne Reinigung verwendet.

polaren Lösungsmittel (Benzol, CCl₄) an etwa der 10-fachen Menge neutralem Aluminiumoxyd (Woelm, Aktivität 1) unter Wasserabspaltung in die Pyrrol-2-carbonsäure-Derivate (4) bzw. (5) über (Tabelle 1). Die Produkte fallen in hoher Reinheit an. Es ist möglich, die Rohprodukte der Diensynthese direkt zur Wasserabspaltung einzusetzen.

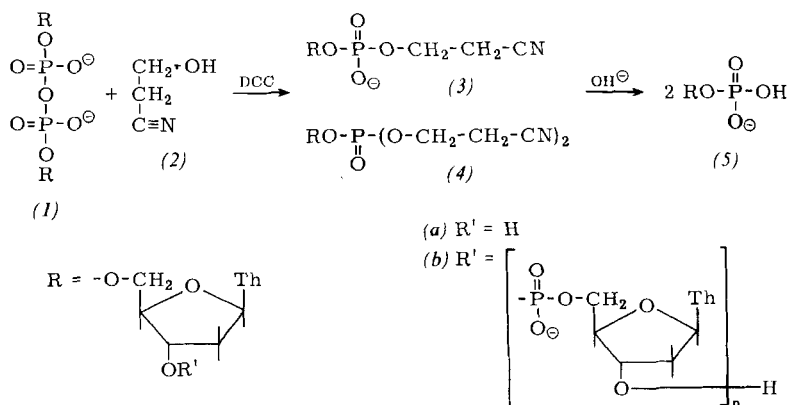
Eingegangen am 9. März 1964 [Z 704]

Selektive Hydrolyse von Pyrophosphat-Bindungen neben Phosphorsäurediester-Bindungen in Polynucleotiden

Von Dr. H. Schaller

Institute for Enzyme Research, University of Wisconsin
Madison, Wis. (USA)
und Max-Planck-Institut für Virusforschung, Tübingen

Dinucleosidpyrophosphate (1a) können durch Reaktion mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 2-Cyanäthanol (2) und alkalische Hydrolyse der entstehenden Phosphorsäuredi- und -trieste, (3a) bzw. (4a), zu 2 Mol Mononucleotid (5a) gespalten werden [1].



Diese Methode eignet sich auch zur selektiven Hydrolyse von Pyrophosphat-Bindungen in Polynucleotiden (1b), wie sie am Ende einer Polymerisation mit DCC [2] oder ähnlichen Reagentien vorliegen. Die zweifach veresterten Phosphatgruppen in der Polynucleotidkette werden zwar zum Teil ebenfalls verestert, jedoch bei der Alkalibehandlung unverändert zurückgehalten, da die β -Eliminierung der Cyanäthylgruppe aus dem Triester sehr rasch verläuft [1].

Zu einem Polymerisationsansatz von Thymidylsäure (2 mMol) mit DCC (4 mMol) in Dimethylformamid (0,9 ml) und Pyridin (0,1 ml), wurden nach Ende der Reaktion 20 mMol (2) und 5 mMol DCC gegeben. Nach 3 Tagen wurde wie üblich aufgearbeitet [3] und zusätzlich mit NH₃ (10 h, 25 °C) behan-

delt. Durch Chromatographie an DEAE-Cellulose erhielt man Polythymidylsäure (5b), $n = 1-10$, in gleicher Ausbeute und Reinheit wie bei der Aufarbeitung mit Essigsäureanhydrid/Pyridin [3].

Eingegangen am 28. Februar 1964 [Z 715]

[1] H. Schaller u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 85, 3828 (1963).

[2] H. G. Khorana: Some Recent Developments in the Chemistry of Phosphate Esters of Biological Interest. Wiley, New York 1961, Kap. 5.

[3] H. G. Khorana, J. P. Vizolyi u. R. K. Ralph, J. Amer. chem. Soc. 84, 414 (1962).

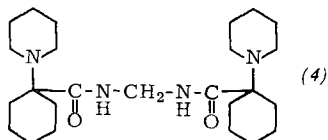
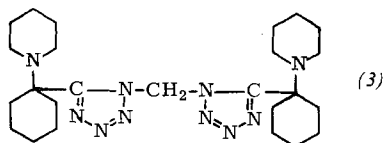
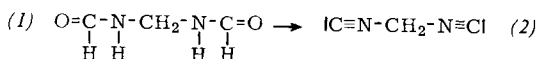
Synthese von 1.1-Di-isonitrilo-methan

Von Doz. Dr. R. Neidlein

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

Verbindungen mit mehreren Isonitrilgruppen an einem Kohlenstoffatom sind bisher nicht bekannt. Bis(formylamino)-methan (1) [1] diente als Ausgangssubstanz für die Herstellung des 1.1-Di-isonitrilomethans (2).

Bei etwa -60°C wurden aus 0,05 Mol Bis(formylamino)-methan mit 0,1 Mol Phosgen in Gegenwart von 35 ml Triäthylamin 2 Moleküle Wasser abgespalten [2] und das Di-isonitrilomethan mit Methylenchlorid extrahiert. Bei etwa -30°C ist 1.1-Diisonitrilo-methan in Lösung 10–20 min haltbar, während es nach Entfernung des Lösungsmittels sofort unter starkem Erwärmen zu einer schwarzen Masse polymerisiert. Wird jedoch die noch kalte Extraktionslösung sofort mit äquimolaren Mengen Cyclohexenyl-piperidin und benzolischer Stickstoffwasserstoffsäurelösung [3] versetzt, so ist das Bis-tetrazol-Derivat (3) (Fp = $243-244^{\circ}\text{C}$) nach Entfernen



des Lösungsmittels zu isolieren; außerdem ist das 1.1-Bis-(1-piperidino-cyclohex-1-ylcarbonylamino)-methan (4) (Fp = $106-107^{\circ}\text{C}$) nach Ugi [3] gewonnen worden.

Eingegangen am 31. März 1964 [Z 718]

[1] P. Knudsen, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 2700 (1914).

[2] I. Ugi, W. Betz, U. Fetzer u. K. Opfermann, Chem. Ber. 94, 2814 (1961).

[3] I. Ugi, Angew. Chem. 74, 9 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 8 (1962).

Aliphatische Nitriloxyside [1]

Von Prof. Dr. G. Zinner und Apotheker H. Günther

Institute für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universitäten Marburg und Münster

Wir haben aus Hydroxamsäurechloriden (1) durch HCl-Eliminierung bei etwa -15°C in inerten Lösungsmitteln mehrere aliphatische Nitriloxyside (2) in Substanz erhalten. Ihr IR-Spektrum zeigt eine ausgeprägte Absorptionsbande

bei $4,40 \mu$; bei Raumtemperatur dimerisieren sie wie erwartet bald zu Furoxanen (3). Sie geben glatte Additionsreaktionen mit z. B. Mercaptanen [zu (4)], Aminen [zu (5)] und Hydrazinen [zu (6)], sowie Cycloadditionen mit z. B. Diphenylketen [zu (7)] und Butadien [zu (8) und (9)].

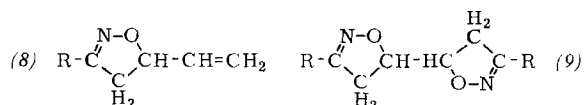
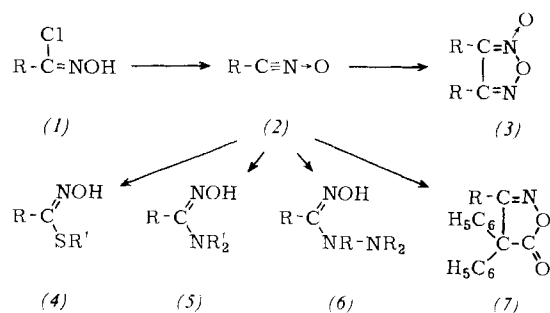


Tabelle 1. Substituenten und Schmelzpunkte der Verbindungen (1) bis (9).

R	Schmelzpunkte [$^{\circ}\text{C}$]				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
CH ₃	-3 [2]	-5	-13 [3]	55 [a]	92 [b]
(CH ₃) ₃ C	33	18	67	14 [c]	139 [b]
(C ₂ H ₅) ₂ CH	17	-33	-2	77 [c]	57 [b]

R	Schmelzpunkte [$^{\circ}\text{C}$]			
	(6)	(7)	(8)	(9)
CH ₃	64			
(CH ₃) ₃ C		138	-3	177

[a] R' = $n\text{-C}_4\text{H}_9$
 [b] R' = $(\text{CH}_2)_5$.
 [c] R' = $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$.

Eingegangen am 23. März 1964 [Z 703]

[1] 17. Mitt. über Hydroxylamin-Derivate. — 16. Mitt.: G. Zinner u. W. Ritter, Arch. Pharmaz. 296, 681 (1963).

[2] Siehe auch O. Piloty u. H. Steinbock, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3101 (1902).

[3] R. Scholl, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 3490 (1890) gibt an: $K_p = 106,5-107,5^{\circ}\text{C}/14 \text{ Torr}$, $K_p = 223^{\circ}\text{C}/726 \text{ Torr}$.

Der Stoffwechsel von cis- β - γ -Enoyl-Coenzym A-Verbindungen

Von Doz. Dr. Dr. W. Stoffel, Dipl.-Chem. R. Ditzer und Dipl.-Chem. H. Caesar

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Köln

Im Verlauf der β -Oxydation von Mono- und Polyenfettsäuren mit cis-olefinischen Doppelbindungen entstehen Coenzym-A-Derivate cis- β - γ - oder cis- α - β -ungesättigter Fettsäuren. Wir haben den weiteren Stoffwechsel der cis- β - γ -Enoyl-CoA-Verbindungen am Beispiel des cis-3-Dodeceny-CoA (1) untersucht, das bei der β -Oxydation der Ölsäure entsteht.

Entgegen früheren Berichten [1–3] vermag Crotonase (1) nicht zu hydratisieren. Diese Reaktion katalysiert vielmehr eine aus Lebermitochondrien angereicherte cis- β - γ -Enoyl-Hydrazinase. Das Produkt ist D-(-)- β -Hydroxylauoyl-CoA (2), das durch eine aus Mitochondrien isolierte Racemase racemisiert wird. L-(+)- β -Hydroxylauoyl-CoA (3) wird durch die für die L-(+)-Form spezifische β -Hydroxyacyl-Dehydrogenase