

delt. Durch Chromatographie an DEAE-Cellulose erhielt man Polythymidylsäure (5b), $n = 1-10$, in gleicher Ausbeute und Reinheit wie bei der Aufarbeitung mit Essigsäure-anhydrid/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. Viszolyi u. R. K. Ralph, J. Amer. chem. Soc. 84, 414 (1962).

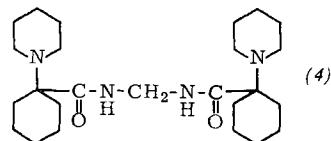
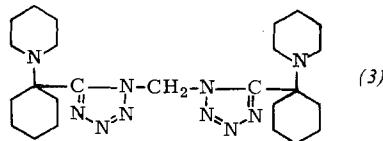
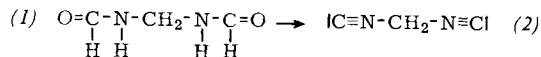
Synthese von 1,1-Di-isonitrilo-methan

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-isonitrilo-methans (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-isonitrilo-methan mit Methylenechlorid extrahiert. Bei etwa -30°C ist 1,1-Diisocyanato-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) ($\text{Fp} = 243-244^{\circ}\text{C}$) nach Entfernen



des Lösungsmittels zu isolieren; außerdem ist das 1,1-Bis-(1-piperidino-cyclohex-1-ylcarbonylamino)-methan (4) ($\text{Fp} = 106-107^{\circ}\text{C}$) 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 Nitriloxyde [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 Nitriloxyde (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. Mercaptoanen [zu (4)], Aminen [zu (5)] und Hydrazinen [zu (6)], sowie Cycloadditionen mit z. B. Diphenylketen [zu (7)] und Butadien [zu (8) und (9)].

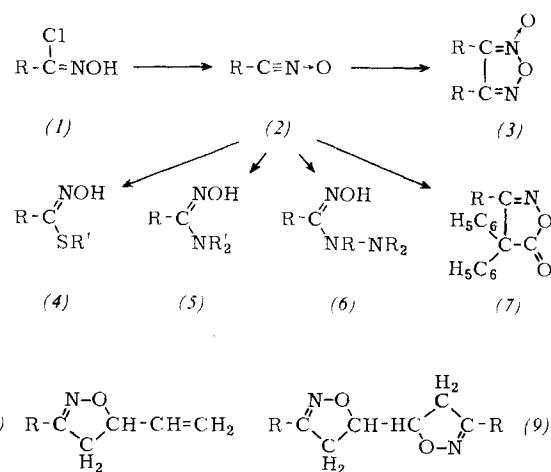


Tabelle 1. Substituenten und Schmelzpunkte der Verbindungen (1) bis (9).

R	Schmelzpunkte [°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 [°C]				
	(6)	(7)	(8)	(9)	
CH ₃	64				
(CH ₃) ₃ C		138	-3	177	

[a] R' = n-C₄H₉

[b] R' = (CH₂)₅

[c] R' = C₆H₅-CH₂

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. Pilotty 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 °C/14 Torr, K_p = 223 °C/726 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 Polenfettsäuren 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-Dodecenyl-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-Hydrolase. Das Produkt ist D-(–)- β -Hydroxylauroyl-CoA (2), das durch eine aus Mitochondrien isolierte Racemase racemisiert wird. L-(+)- β -Hydroxylauroyl-CoA (3) wird durch die für die L-(+)-Form spezifische β -Hydroxyacyl-Dehydrogenase