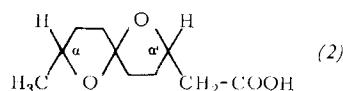
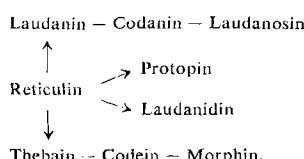


Ketogruppe (Ketal), beim Abbau mit  $\text{KMnO}_4$  werden nur unverzweigte Säuren erhalten. Die analytischen Daten einschließlich der Kernresonanzspektren ergaben endlich, daß Exogensäure ein Abkömmling des Oxetons, nämlich  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -carboxymethyloxeton (2) ist, also ein Diketal mit unverzweigter Kohlenstoffkette.



*E. Brochmann-Hanssen*, San Francisco (USA), konnte aus dem Gemisch der Opiumalkaloide eine neue phenolische Base isolieren und aufklären, der offenbar große Bedeutung bei der Biosynthese der übrigen Alkalioide zukommt. Zunächst wird der auf  $\text{pH} = 1$  gebrachte Extrakt mit  $\text{CHCl}_3$  ausgeschüttelt, die wäßrige Epiphase mit Dichloressigsäure versetzt und erneut mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Auszug wird zur Trockne eingeengt, mit verdünnter Natronlauge aufgenommen und wiederum mit Chloroform behandelt. In der wäßrigen Phase verbleiben nur phenolische Substanzen, darunter das neue als Reticulin bezeichnete Alkaloid. Es läßt sich mit Diazomethan in (+)-Laudanosin überführen, womit das Grundgerüst festgelegt ist. Die Substanz besitzt zwei Methoxygruppen und zwei phenolische Hydroxylgruppen. Durch Vergleich der Kernresonanzspektren einiger synthetisch zugänglicher partieller Methyläther mit Laudanosinstruktur konnte die Lage der Substituenten festgelegt werden (3). Die Verbindung ist wahrscheinlich eine Zwischenstufe in der Biogenese der übrigen Opiumalkaloide:



Die Biogenese flüchtiger Amine kann nach *T. Hartmann*, Bonn, durch die Decarboxylierung entsprechender Aminosäuren erklärt werden. Tatsächlich führt die Zugabe von Leucin zu Mycelkulturen von *Claviceps purpurea* zur Bildung von Isoamylamin. Für das reichlich auftretende n-Hexylamin jedoch war bisher gar keine entsprechende Aminosäure bekannt. Genaue Analysen der Mycelien, die n-Hexylamin akkumulieren, ergab die Anwesenheit einer Aminosäure, die chromatographisch mit synthetischer  $\alpha$ -Aminoheptansäure identisch ist. In jungen Mycelien ist sie gut nachweisbar, nicht aber in *Secale cornutum*. Für andere flüchtige Amine ließ sich die direkte Entstehung durch Decarboxylierung von Aminosäuren nicht nachweisen. Die Vorstellung darf also nicht verallgemeinert werden. Zur Chromatographie werden die Amine mit Dinitrofluorbenzol umgesetzt und verteilungskromatographisch an paraffinöl-imprägniertem Papier mit Methanol/Wasser (10:6) getrennt.

*R. Tschesche*, Bonn, sprach über die Konstitution der Saponine, ihre hämolytische Aktivität und ihre Fähigkeit, mit Sterolen Komplexe zu bilden. Zur Prüfung auf diese Fähig-

keit wurde eine elegante Methode gezeigt: Das Saponin wird zusammen mit  $^{14}\text{C}$ -markiertem Cholesterin auf einem Papierstreifen aufgetragen und dieser mit  $\text{CCl}_4$  entwickelt. Bei Komplexbildung verbleibt die gesamte Radioaktivität oder wenigstens die Hauptmenge mit dem Saponin am Start. Unterbleibt jedoch Komplexbildung, so wird das Cholesterin durch Tetrachlorkohlenstoff eluiert. Auf diese Weise konnte geprüft werden, ob ein Zusammenhang zwischen hämolytischem Index und Komplexbildung besteht. Das scheint nur sehr begrenzt der Fall zu sein. Vielmehr dürfte der hämolytische Index von Komplexbildung, Seifencharakter und Eiweißassoziation gleichermaßen abhängen.

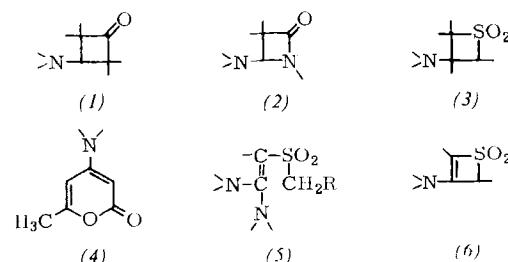
[VB 826]

## Cycloadditionen mit Enaminen und Keten-N,N-acetalen

*G. Opitz*, Tübingen

GDCh-Ortsverband Wuppertal/Hagen, am 2. Juni 1964

Die Cycloaddition von Enaminen an Ketene, Isocyanate oder Sulfene führt zu  $\beta$ -Dialkylamino-cyclobutanonen (1),  $\beta$ -lactamen (2) bzw. -trimethylensulfonen (3). Während sich die enolisierbaren  $\beta$ -Amino-cyclobutanone beim Erhitzen in Alkyl-( $\beta$ -aminovinyl)-ketone umlagern, sind die nicht-enolisierbaren Verbindungen (1) thermisch ähnlich stabil wie die  $\beta$ -Amino-trimethylensulfone (3). Die  $\beta$ -Amino- $\beta$ -lactame (2), die sich auch aus Amidinen und Ketenen bilden können, stehen bei erhöhter Temperatur im Gleichgewicht mit Enamin und Isocyanat.



Bei der Umsetzung nicht-enolisierbarer  $\beta$ -Amino-cyclobutanone (1) mit Grignard-Verbindungen können vier Reaktionen eintreten: a) normale Addition zum tertiären  $\beta$ -Amino-cyclobutanol, b) Reduktion zum sekundären  $\beta$ -Amino-cyclobutanol, c) Ringöffnung zu einem  $\beta$ -Aminoketon und d) reduktive Ringöffnung zu einem anderen  $\beta$ -Aminoketon. Die Derivate des Pyrrolidins und Hexamethylenimins neigen stärker zur Ringöffnung als die Derivate des Piperidins und Morpholins.

Aus Keten-N,N-acetalen und Keten entstehen durch Acetylierung, anschließende Dien-Synthese mit Keten und Amin-Eliminierung 4-Dialkylamino-6-methylcumaline (4), die mit Phenyl-MgBr 1,3,5-Triphenylbenzol liefern und durch Natronlauge über Triacetsäure zu Aceton, Essigsäure und Dialkylamin abgebaut werden. Bei der Umsetzung von Keten-N,N-acetalen mit aliphatischen Sulfochloriden in Gegenwart von Triäthylamin konkurrenziert die Acylierung zu (5) mit dem Ringschluß zu 3-Dialkylamino-thieten-1,1-dioxiden (6).

Die Synthese von Dreiring-Sulfonen aus Diazoalkan und aliphatischem Sulfochlorid in Gegenwart von Triäthylamin ist ein weiterer Hinweis auf die intermediäre Bildung von Sulfenen.

[VB 829]