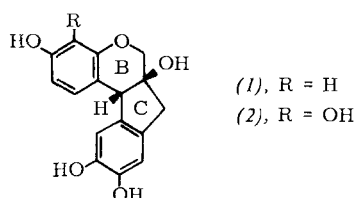


sich aus 12 Aminosäuren zusammen. Eine terminale Amino-Gruppe ist erst nachzuweisen, wenn das Allergen 8 Tage mit verdünntem Alkali inkubiert worden ist. Offenbar ist das Peptid über eine Phosphamid-Bindung mit der Nucleinsäure verknüpft. NH<sub>2</sub>-Endständige Gruppe des linearen Peptids ist Histidin, carboxyl-endständig ist Glycin. Der Nucleinsäure-Teil besteht aus 67 bis 70 Nucleotid-Resten, das Peptid dürfte an einen endständigen Adenosin-3'-phosphat-Rest gebunden sein.

### Isolierung und Stereochemie des antibakteriellen Prinzips aus *Haematoxylon braziletto*

J. C. Craig, A. R. Naik, R. Pratt und Evelyn Johnson, San Francisco, Calif. (USA)

Seit Jahrhunderten wird in Mexico das rote Kernholz von *Haematoxylon braziletto* zum Schutz gegen Infektionskrankheiten dem Trinkwasser zugesetzt. Wässrige Extrakte zeigten sich als bakterizid gegen *Salmonella typhosa* und *Micrococcus pyogenes*. Aus diesem Extrakt konnte das Brazilin isoliert werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigten die Struktur als 7.11 b-Dihydrobenz[b]indeno[1,2d]pyran-3.6a.9.10(6H)-tetrol (1). Das mit Brazilin nah verwandte

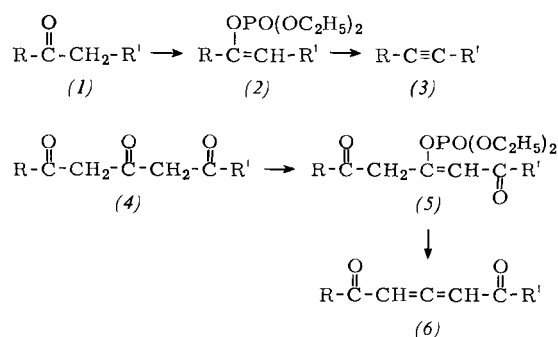


Haematoxylon (2) besitzt zusätzlich eine Hydroxylgruppe an C-4. In der Stereochemie stimmen (1) und (2) überein; die Ringe B und C sind cis-verknüpft. Beide Verbindungen zeigen die gleichen antibakteriellen Eigenschaften.

### Ein Modell für die Biosynthese von Acetylenen und Allenen

J. C. Craig und M. Moyle, San Francisco, Calif. (USA)

Enolphosphate (2), die leicht aus Ketonen (1) zu erhalten sind, gehen glatt in mono- oder disubstituierte Acetylene (3) über, wenn man sie bei -70 °C mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak behandelt. Daraus folgt, daß sich ein β-Polyketon, in dem jede Methylengruppe durch zwei Carbonyl-



gruppen aktiviert ist, unter noch milderen Bedingungen in ein Acetylen (oder Allen) umwandeln lassen sollte. Das einfachste Modell für ein β-Polyketon ist der Acetondicarbon-säure-ester (4). Er gibt ein Enolphosphat (5), das unter fol-

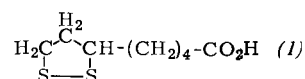
genden Bedingungen in das Allen Penta-2.3-diendisäure-dimethylester (6) übergeht: bei 0 °C mit wässriger Natronlauge in 10 sec, bei 25 °C mit wässriger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung in 90 min und bei 25 °C mit wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung in 4 Stunden.

### Untersuchungen zur Biosynthese der Liponsäure

L. J. Reed, T. Okaichi und I. Nakanishi, Austin, Texas (USA)

Wird dem Kulturmedium von *Escherichia coli* [1-<sup>14</sup>C]-Octansäure zugesetzt, so isoliert man radioaktive Liponsäure (1). Die Aktivität des Produktes ist der Konzentration an [1-<sup>14</sup>C]-Octansäure proportional. Liponsäure wird nicht radioaktiv, wenn das Kulturmedium [1-<sup>14</sup>C]-Hexansäure oder [1.6-<sup>14</sup>C<sub>2</sub>]-Adipinsäure enthält.

Um die Verteilung der Radioaktivität in der Liponsäure zu ermitteln, wurde das Produkt mit Raney-Nickel zu Octansäure entschwefelt und diese mit Hilfe der Schmidt-Reaktion



decarboxyliert. Das freigesetzte CO<sub>2</sub> enthält praktisch die gesamte Radioaktivität. Offenbar wird Octansäure also als Ganzes in Liponsäure übergeführt, so daß die C-Atome 1 beider Säuren einander entsprechen.

Als Zwischenstufe kommt möglicherweise eine an C-6 und/oder C-8 hydroxylierte Octansäure in Frage. Aus 7-Brom-1-heptanol und K<sup>14</sup>CN synthetisierte [1-<sup>14</sup>C]-8-Hydroxyoctansäure wird jedoch nicht in Liponsäure eingebaut.

### NMR-Spektren der Zucker

S. J. Angyal, V. A. Pickles und O. Rajendra, Sydney (Australien)

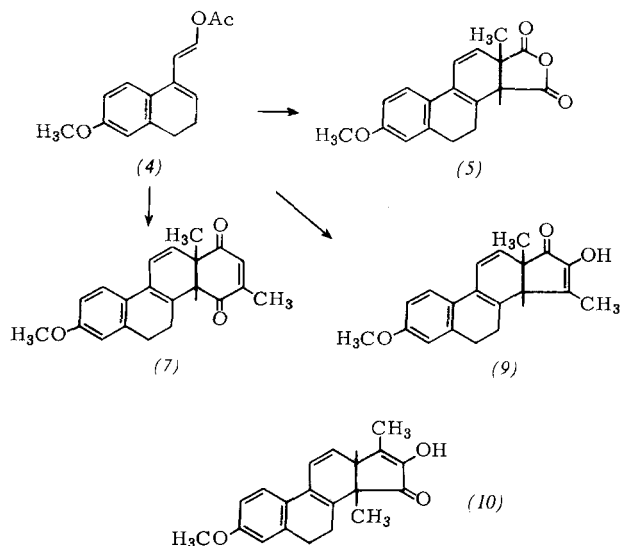
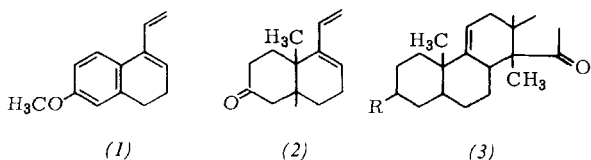
Die NMR-Spektren einfacher Zucker in Dimethylsulfoxyd wurden untersucht. In diesem Lösungsmittel ist die Mutarotation langsam, und man erhält auch die Spektren anomerer Zucker. Die Protonen der OH-Gruppen geben scharfe Dubletts, das Proton der anomeren OH-Gruppe hat ein Signal bei δ = 6,1 bis 6,2 ppm, und die Kopplungskonstante beträgt etwa 8 Hz für eine äquatoriale und 4 Hz für eine axiale OH-Gruppe. Aus den Spektren ergeben sich Informationen zu folgenden Punkten:

1. Zur Größe des Ringes; β-D-Altrose, die bisher als Furanose galt, ist in Wirklichkeit eine Pyranose.
2. Zur Konfiguration am anomeren C-Atom; kristalline D-Ribose erwies sich als β-Zucker.
3. Zum Verhältnis der α- und β-Formen im Gleichgewicht.
4. Zur vorherrschenden Konformation.

### Synthese von Derivaten des Östrons und D-Homoöstrons

I. V. Torgov, T. I. Sorkina und I. I. Zaretskaya, Moskau (UdSSR)

Bei der Kondensation bicyclischer Diene vom Typ (1) oder (2) mit α,β-ungesättigten, cyclischen Ketonen entstehen Steroid-Verbindungen vom Typ (3), d.h. mit einer angulären Methylgruppe an C-14. Durch Einführung der elektronegativen Acetoxygruppe in die α-Position des Diens (1) ließ sich der sterische Verlauf dieser Reaktionen ändern: Bei der Umsetzung des aus 6-Methoxytetralon leicht zugänglichen Diens (4) mit Citraconsäureanhydrid erhält man unter Eliminierung von Essigsäure das Addukt (5). Ebenso entsteht bei der

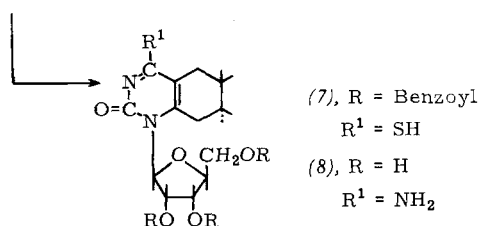
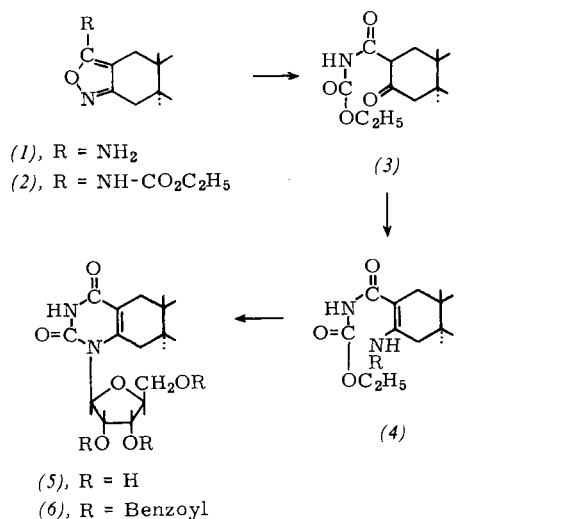


Kondensation von (4) mit Xylochinon lediglich das Isomer (7). Reaktion von (4) mit 2,4-Dimethylcyclopent-2-en-1,5-dion (8) ergibt das Derivat (9) des 14 $\beta$ -Östrons, während bei der Umsetzung von (8) mit dem Dien (1), d.h. mit der Verbindung ohne Acetoxygruppe, das Isomer (10) gebildet wird.

### Steroid-nucleoside

P. de Ruggieri, C. Gandolfi und U. Guzzi, Mailand (Italien)

Die erste Synthese eines Steroid-nucleosids, d.h. des Uridin-Derivates (5), ging vom 5'-Aminoisoxazol (1) aus. Das 5'-Carbamat (2) öffnet bei der Hydrierung den Ring und bildet schließlich das 3-Keton (3). Dessen Kondensation mit D-



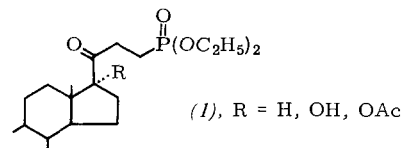
Ribosylamin ergab (4), aus dem bei der Behandlung mit Alkali (5) entsteht.

Zur Synthese des Cytidin-Derivates (8) ließ man die Tri-O-benzoyl-Verbindung (6) mit P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> reagieren (7) und ersetzte die SH-Gruppe mit alkoholischem Ammoniak durch die NH<sub>2</sub>-Gruppe.

### Steroid-phosphonsäuren

S. Hirai, R. G. Harvey und E. V. Jensen, Chicago, Ill. (USA)

Phosphonate RPO<sub>3</sub>R<sub>2</sub> gleichen den biologisch wichtigen Phosphaten ROPO<sub>3</sub>R<sub>2</sub> in mancher Hinsicht, doch kann der im Phosphonat direkt an den Phosphor gebundene Rest R enzymatisch nicht entfernt werden. Steroid-21a-phosphonate (1), die als Analoga der 21-Phosphate (CH<sub>2</sub> durch O ersetzt) gelten können, erhält man auf folgendem Weg: ein 20-Ketosteroid wird mit Formaldehyd und Pyrrolidin in Dimethoxyäthan zur Mannich-Base umgesetzt. Nach der Quaternierung mit Methyljodid reagiert diese glatt mit Trialkylphosphit zum Phosphonsäure-dialkylester (1).



Phosphonate wurden so aus Pregnenolon und 17 $\alpha$ -Hydroxypregnenolon sowie aus den 3-Acetaten dieser Verbindungen synthetisiert. 17 $\alpha$ -Acetoxysteroiden machen bei der Mannich-Reaktion Schwierigkeiten. Man setzt daher die 17 $\alpha$ -Hydroxy-Verbindung zur Mannich-Base um und acetyliert diese mit Essigsäureanhydrid in Pyridin bei Raumtemperatur.

21a-Phosphonate der  $\Delta^5$ -3-Hydroxysteroiden ergeben die  $\Delta^4$ -3-Ketone, wenn man sie 2 min bei 0°C mit Chromsäure in Aceton/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt.

Die 21a-Phosphonsäure-dialkylester lassen sich durch Erhitzen mit Na-Propylmercaptid in Alkohol zu den Monooestern verseifen.

### Die Struktur des „ $\alpha$ -Cholestanols“

N. Katsui, Y. Yasunari, I. Suzuki, T. Masamune und T. Irie, Sapporo (Japan)

Diels und Abderhalden erhielten 1906 durch Behandlung von Cholesterin mit Natrium in Isoamylalkohol eine als „ $\alpha$ -Cholestanol“ bezeichnete Verbindung, deren Struktur bisher nicht geklärt wurde. Die Spektren der Substanz zeigen eine Alkylgruppe an einem zu C-3 benachbarten C-Atom an. Die negative Verschiebung des molekularen Drehvermögens bei der Acetylierung und der positive Cotton-Effekt des Ketons sprechen für eine Isoamylcholestan-Struktur. NMR- und IR-Spektrum sowie das chemische Verhalten beweisen eine äquatoriale OH-Gruppe an C-3. Diese Befunde zeigen, daß „ $\alpha$ -Cholestanol“ 2 $\alpha$ -Isoamylcholestan-3 $\beta$ -ol ist. Die Struktur wurde durch Synthese (direkte Alkylierung von Cholesterin) bewiesen.

### Perchlorsäure-katalysierte Synthese von Enol-lactonen und Enol-acetaten in der Steroid-Reihe

B. E. Edwards und P. N. Rao, San Antonio, Texas (USA)

Die Verwendung von Perchlorsäure als Katalysator für die Synthese von Enol-acetaten der Steroide hat zuerst Barton beschrieben [3]. Jetzt ließ sich zeigen, daß das Enol-lacton (2), R = OAc, aus der Ketosäure (1) mit 1 M Essigsäureanhydrid/0,001 M Perchlorsäure/Äthylacetat bei 20 bis 25°C nach 3 min Reaktionszeit mit über 90% Ausbeute entsteht. Früher

[3] D. H. R. Barton et al., J. chem. Soc. (London) 1954, 747.