

$\mu$ ; NMR-Spektrum in  $\text{CCl}_4$ : Multiplett zwischen 3,7 und 4,1  $\tau$  (5), Dublett bei 8,0  $\tau$  (3)]. Auch zahlreiche 6-Aryl-fulvene lassen sich in gleicher Weise leicht bereiten.

Eingegangen am 3. September 1964 [Z 817]

[1] J. Thiec u. J. Wiemann, Bull. Soc. chim. France 1956, 177; 1957, 366; 1960, 1066. Die Darstellung von (4) und (5) nach

dem Verfahren von W. Freiesleben, Angew. Chem. 75, 576 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 396 (1963), wurde bisher nicht beschrieben; D. Meuche, M. Neuenschwander, H. Schallegger u. H. U. Schlunegger, Helv. chim. Acta 47, 1211 (1964).

[2] H. Meerwein et al., Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961); K. Hafner et al., ibid. 661, 52 (1963).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Die Zersetzung von Alkohol-xanthogenaten als Modell für den Viscosenachreife-Prozeß

B. Rånby, Stockholm (Schweden) [\*]

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, am 29. Juni 1964 in Mülheim/Ruhr

Während des Viscosenachreife-Prozesses wird das Cellulose-xanthogenat allmählich zersetzt. Es wird vermutet, daß Xanthogenat-Gruppen an sekundären Hydroxyl-Gruppen in alkalischen Lösungen weniger stabil sind als solche an primären Hydroxyl-Gruppen. Diese Zersetzungreaktionen wurden an Modellsubstanzen studiert. Xanthogenate von Methanol, Äthanol, Isopropanol und tert. Butanol sowie Monoxanthogenate von 1,2-, 1,3- und 1,4-Diolen wurden hergestellt. Die Kinetik ihrer Zersetzung in wäßrig-alkalischen Lösungen verschiedener Konzentration wurde UV-spektroskopisch verfolgt. Die Messungen haben gezeigt, daß primär gebundene Xanthogenate schneller zersetzt werden als sekundär gebundene; noch schneller wird das tert.-Butylxanthogenat zersetzt. Die Diol-Xanthogenate zerfallen langsamer in der Reihenfolge 1,2-, 1,3- und 1,4-Diol-monoxyanthogenat.

Die Resultate werden wie folgt interpretiert: Die Zersetzung von Methyl-, Äthyl- und Isopropyl-Xanthogenaten ist eine nucleophile bimolekulare ( $S_N2$ )-Reaktion. Die Zersetzung von tert. Butylxanthogenat verläuft anders, wahrscheinlich als nucleophile monomolekulare ( $S_N1$ )-Reaktion. Die Messungen an Diol-xanthogenaten haben Nachbargruppeneffekte der Hydroxyl-Gruppen demonstriert, am stärksten in 1,2-Diol-xanthogenat. Daraus folgert man, daß Xanthogenat-Gruppen an sekundären Hydroxyl-Gruppen der Cellulose weniger stabil sind als an primären Gruppen, nicht weil sie sekundär gebunden sind, sondern weil sie vicinale Hydroxyl-Gruppen haben.

[VB 855]

### Die Konstitution des Actinorhodins und Resistomycins

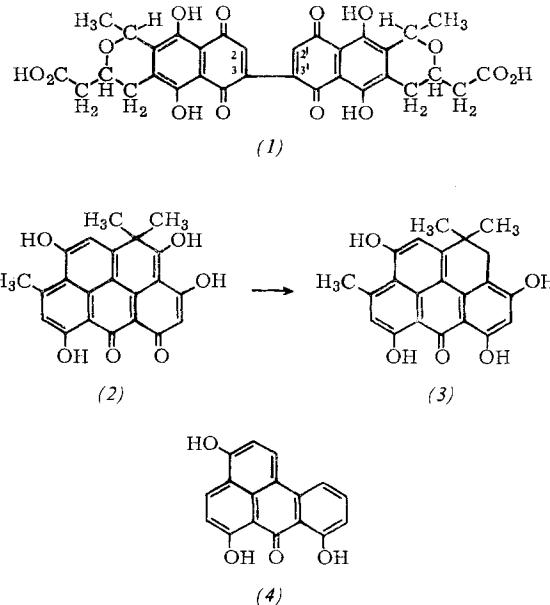
H. Brockmann, Göttingen

GDCh-Ortsverband Gießen, am 28. Juli 1964

Actinorhodin, der rote, im alkalischen Milieu blaue Farbstoff von *Str. coelicolor* – verantwortlich für die tiefblaue Farbe der Nährböden dieses Bakteriums – ist ein Bisanthazarin-Derivat, für dessen Naphthazarin-Ringsysteme durch Diazomethan-Abbau sowie Oxydation zu Milchsäure und  $\beta$ -Hydroxyglutarsäure die Struktur (1) ermittelt wurde. Nach einer Hypothese über die Biogenese des Farbstoffes ist die in (1) angenommene Verknüpfung der beiden Ringsysteme über C(3)-C(3') wahrscheinlicher als die über C(2)-C(2'). Welches von den nach (1) möglichen Actinorhodin-Tautomeren in Lösung überwiegt, bleibt offen. Das gelbe Antibioticum Resistomycin [1] liefert bei kataly-

[\*] Experimentelle Einzelheiten s. R. Joedodibroto, Dissertation, Universität Syracuse, N. Y. (USA), 1963.

[1] H. Brockmann u. G. Schmidt-Kastner, Chem. Ber. 87, 1460 (1954); der Name Resistomycin® ist später von den Farbenfabriken Bayer als Handelsbezeichnung für Kanamycin verwendet worden.



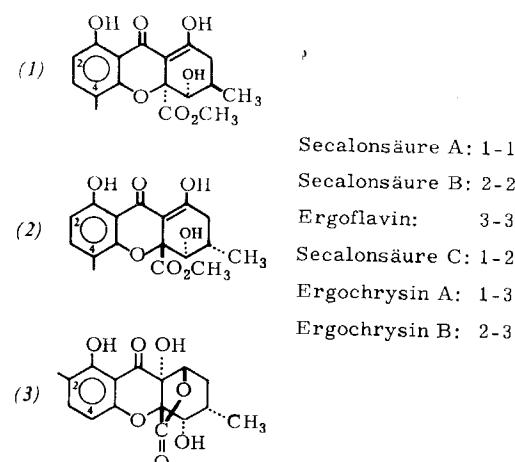
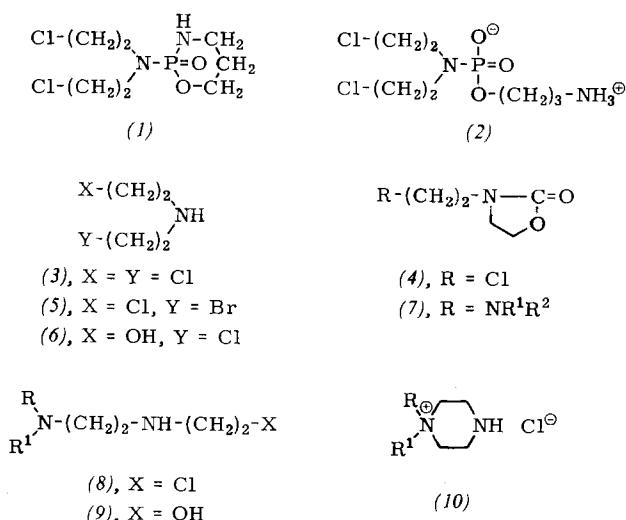
tischer Hydrierung rotes Desoxoresistomycin und beim Erhitzen mit Zinkstaub Dimethylnaphthalen. Desoxoresistomycin wird durch Oxydation zu  $\alpha,\alpha'$ -Dimethylbernsteinsäure, Resistomycin zu Dimethylmalonsäure abgebaut. Diese und andere Befunde, ferner der spektroskopische Vergleich mit (4), dessen Synthese beschrieben wurde, sowie Überlegungen zur Biogenese des Resistomycins ergeben für Desoxoresistomycin Formel (3) und dementsprechend für Resistomycin Formel (2). [VB 849]

### Chemische Entwicklungen auf der Basis der N-Lostphosphamidester

H. Arnold, Brackwede/Westf.

GDCh-Ortsverband Kiel, am 13. Juli 1964

Auf Grund der pharmakologischen und klinischen Ergebnisse bei der Chemotherapie maligner Tumoren mit Cyclophosphamid (1) (Endoxan®) erschien es zweckmäßig, die Umwandlung dieser Substanz in cytostatisch wirksame Folgeprodukte zu klären. Der durch Spaltung der cyclischen Phosphamidbindung in (1) erhältliche N,N-Bis-(2-chloräthyl)-O-(3-aminopropyl)-phosphorsäureamidester (2) ist ein cytostatisch wirksames Produkt, das in vivo aus (1) gebildet wird. Nachdem H. Rauen nachweisen konnte, daß auch Bis-(2-chloräthyl)-amin (3) in vivo aus (1) entsteht, wurde das Reaktionsvermögen dieser Verbindung untersucht. Mit Bicarbonat in wäßriger Lösung bei neutralem pH bildet (3) das biologisch indifferenten N-(2-Chloräthyl)-2-oxazolidon (4). Diese Oxazolidon-Reaktion, die 2-Chloralkylamine ganz allgemein mit Bicarbonat leicht eingehen, besitzt präparatives Interesse. Sie ermöglicht eine einfache Darstellung von bisher nicht oder nur schwierig erhältlichen gemischt substituierten Bisalkylaminen (5), (6). Bei Umsetzungen von (4) mit se-



kundären Aminen zu (7) und anschließender Aufspaltung des Oxazolidonringes mit HCl oder KOH entstehen u.a. Chloräthylaminoäthyl- und Hydroxyäthylaminoäthyl-amine (8) und (9). Verbindungen vom Typ (8) lassen sich leicht intramolekular zu Monopiperaziniumsalzen (10) quaternisieren. IVB 8411

[VB 841]

## Mutterkorn-Farbstoffe

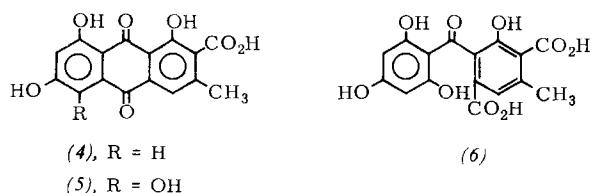
B. Franck, Kiel [1]

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 5. Juni 1964

Die Mutterkorn-Farbstoffe Secalonsäure A, Secalonsäure B und Ergoflavin sind symmetrische Dimerisierungsprodukte der Monomeren (1), (2) und (3) mit 2,2'- bzw. 4,4'-Verknüpfung [2, 3]. Zusätzlich ließen sich drei ähnliche, hellgelbe Farbstoffe kristallisiert, rein und einheitlich isolieren, die wir als Secalonsäure C, Ergochrysin A und Ergochrysin B bezeichnen. Sie stellen nach Analysen, IR-, UV-, KMR-, Massen-Spektren und spez. Drehung die unsymmetrischen Dimerisierungsprodukte von (1), (2) und (3) dar.

Eine zweite Gruppe von Mutterkorn-Farbstoffen bilden die mit T. Reschke [4] isolierten Anthrachinoncarbonsäuren Endocrocin (4) und Clavorubin. Für Clavorubin konnte jetzt die Struktur einer 3-Methyl-1.5.6.8-tetrahydroxyanthrachinon-2-carbonsäure (5) ermittelt und durch Synthese bestätigt werden.

Endocrin kommt sowohl für die 80 bisher bekannten natürlichen Anthrachinon-Farbstoffe als auch für die 6 hellgelben Mutterkorn-Farbstoffe als biogenetische Vorstufe in Betracht [5]. Im Gegensatz zu den Anthrachinonen würden sich diese Mutterkorn-Farbstoffe jedoch durch eine oxydative



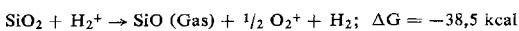
Ringöffnung (4) → (6) → (1), (2), (3) nach Art der Baeyer-Villiger-Oxydation vom Endocrocin ableiten. Anschließend könnten aus (1), (2) und (3) durch Phenoxydation die sechs dimeren Mutterkorn-Farbstoffe entstehen.

[VB 836]

- [1] Unter Mitarbeit von *G. Baumann, U. Ohnsorge u. I. Zimmer*.
  - [2] *B. Franck, E. M. Gottschalk, U. Ohnsorge u. G. Baumann*, Angew. Chem. 76, 438 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 441 (1964); *B. Franck, O. W. Thiele u. T. Reschke*, Chem. Ber. 95, 1328 (1962).
  - [3] *J. W. ApSimon, I. A. Corran, N. G. Creasey, K. Y. Sim u. W. B. Whalley*, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 209.
  - [4] *B. Franck u. T. Reschke*, Chem. Ber. 93, 347 (1960).
  - [5] *T. A. Geissman*, in *P. Newfeld*: Biogenesis of Natural Compounds. Pergamon Press, New York 1963, S. 589; *S. Gatenbeck*, Svensk. kem. Tidskr. 72, 188 (1960).

RUNDSCHAU

**Die Reduktion von Siliciumdioxid mit Wasserstoff in einer Mikrowellenentladung** beobachtete F. K. McTaggart. Eine SiO<sub>2</sub>-Platte wurde in einem Rohr aus Quarzglas im Wasserstoff-Strom der 2450 Megahertz-Strahlung eines Magnetrons ausgesetzt. Bei einer Leistungsaufnahme des Magnetrons von 400 W erreichte die Probe eine Temperatur von 810 °C. Es trat eine Reaktion ein, in deren Verlauf ein schließlich schwarzer Film von annähernd gleichen Mengen Si und SiO<sub>2</sub> an der Rohrwandung abgeschieden wurde. Bei 650 W Leistungsaufnahme, entsprechend einer Probentemperatur von 900 °C, verlief die Reaktion noch rascher. Die Geschwindigkeit der SiO<sub>2</sub>-Wegführung betrug unter diesen Bedingungen 75 mg/h. Als Primärreaktion erscheint der Angriff eines H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ions auf SiO<sub>2</sub> unter Bruch einer Si—O-Bindung wahrscheinlich:



/ Nature (London) 201, 1320 (1964) / -Ko.

[Rd 88]

864

Angew. Chem. | 76. Jahrg. 1964 | Nr. 20