

mp.; NMR-Spektrum in  $\text{CCl}_4$ : Multipl. 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. Schaltegger 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

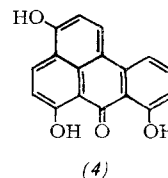
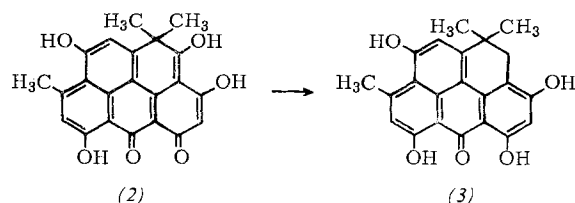
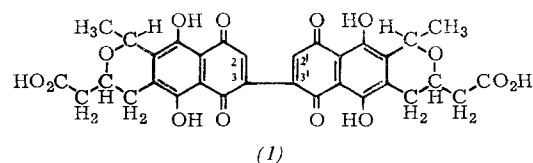
B. Rånby, Stockholm (Schweden) [\*]

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 Zersetzungsreaktionen wurden an Modellschubstanzen 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-monoxanthogenat.

Die Resultate werden wie folgt interpretiert: Die Zersetzung von Methyl-, Äthyl- und Isopropyl-Xanthogenaten ist eine nucleophile bimolekulare ( $\text{S}_{\text{N}}2$ )-Reaktion. Die Zersetzung von tert. Butylxanthogenat verläuft anders, wahrscheinlich als nucleophile monomolekulare ( $\text{S}_{\text{N}}1$ )-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]



tischer Hydrierung rotes Desoxoresistomycin und beim Erhitzen mit Zinkstaub Dimethylnaphthanthren. 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]

### 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 Binaphthazarin-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.

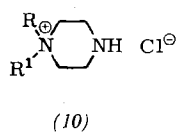
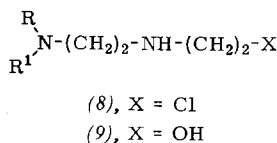
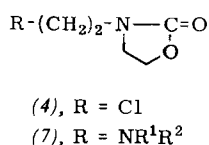
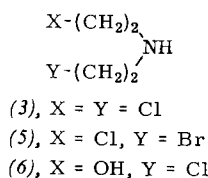
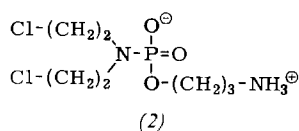
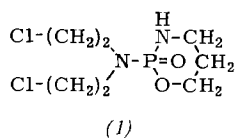
[1] H. Brockmann u. G. Schmidt-Kastner, Chem. Ber. 87, 1460 (1954); der Name Resistomycin® ist später von den Farnefabriken Bayer als Handelsbezeichnung für Kanamycin verwendet worden.

### 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 indifferente 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 Hydroxyäthylaminoäthylamine (8) und (9). Verbindungen vom Typ (8) lassen sich leicht intramolekular zu Monopiperazinumsalzen (10) quaternisieren.

[VB 841]

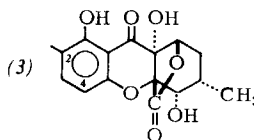
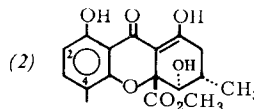
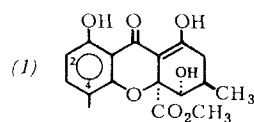
## Mutterkorn-Farbstoffe

B. Franck, Kiel [1]

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

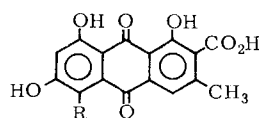
Die Mutterkorn-Farbstoffe Secalonsäure A, Secalonsäure B und Ergoflavin sind symmetrische Dimerisierungsprodukte der Monomeren (1), (2) und (3) mit 2.2'- bzw. 4.4'-Verknüpfung [2, 3]. Zusätzlich ließen sich drei ähnliche, hellgelbe Farbstoffe kristallisiert, rein und einheitlich isolieren, die wir als 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.



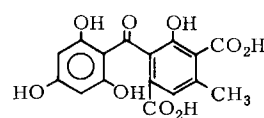
Secalonsäure A: 1-1  
Secalonsäure B: 2-2  
Ergoflavin: 3-3  
Secalonsäure C: 1-2  
Ergochrysin A: 1-3  
Ergochrysin B: 2-3

Endocrocin 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



(4), R = H

(5), R = OH



(6)

Ringöffnung (4) → (6) → (1), (2), (3) nach Art der Baeyer-Villiger-Oxydation vom Endocrocin ableiten. Anschließend könnten aus (1), (2) und (3) durch Phenoloxydation 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).

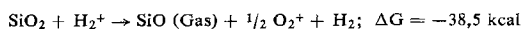
[3] J. W. ApSimon, I. A. Corran, N. G. Creasey, K. Y. Sim u. W. B. Whalley, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 209.

[4] B. Franck u. T. Reschke, Chem. Ber. 93, 347 (1960).

[5] T. A. Geissman, in P. Bernfeld: 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 Proben temperatur 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]

**Die Bildung von Peroxynitrit** durch Oxydation von Chloramin, Hydroxylamin und Nitrohydroxamat untersuchten G. Yagil und M. Anbar. Läßt man Sauerstoff durch eine 2·10<sup>-3</sup> M Lösung von Chloramin oder eine 10<sup>-3</sup> M Lösung von Hydroxylamin in 1 M NaOH strömen, so bildet sich nach Ausweis des UV-Spektrums Peroxynitrit, ONO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Höhere Konzentrationen an Peroxynitrit konnten durch Reaktion zwischen Hydroxylamin (ca. 1 M) in Natriummethylat-Lösung und Sauerstoff erhalten werden, wobei auch die Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nachgewiesen wurde. Mischungen von Hypochlorit und Chloramin oder von Hypochlorit und Hydroxylamin führen in Gegenwart von Sauerstoff gleichfalls zu Peroxynitrit, ebenso die Reaktion zwischen O<sub>2</sub> und einer alkalischen Nitrohydroxamat-Lösung. Wie Ionenaustauschversuche ergaben, existiert Peroxynitrit in alkalischer Lösung als einfach geladenes Anion. Für die Säuredissoziationskonstante wurde pK < 6 gefunden. Als Zwischenstufe aller Bildungsreaktionen wird eine Stickstoff-Spezies der Oxydationszahl