

Der Intrinsic Factor, ein Glykoprotein der menschlichen Magenschleimhaut, enthält N-Acetyl-neuraminsäure, die den biologisch wirksamen Proteinanteil dieser Molekel vor dem Angriff des Trypsins im Verdauungskanal schützt (Untersuchungen mit *W. Pribilla*). Nach Abspaltung der N-Acetyl-neuraminsäure mit Neuraminidase wird der Intrinsic Factor durch Trypsin angegriffen und verliert seine die Resorption des Vitamins B₁₂ im Darm fördernde Wirkung. Der Schutz gegen Trypsin läßt sich auch erreichen, wenn die N-Acetyl-neuraminsäure im Intrinsic Factor durch den Kationenaustauscher Polyacrylsäurevinylpyrrolidon ersetzt wird.

[VB 904]

Neuere Ergebnisse aus der Phosphor-Chemie

Marianne Baudler, Köln

GDCh-Ortsverband Frankfurt, am 17. Dezember 1964

Zur Gewinnung höherer Phosphorwasserstoffe (Phosphane) wurde eine Apparatur entwickelt, mit der durch schonende Hydrolyse von Calciumphosphid in einigen Tagen 150 ml flüssiges Rohphosphan gewonnen werden können, das bei -78 °C merkliche Mengen fester weißer Produkte enthält. Nach dem Abdestillieren des P₂H₄ bleibt ein blaßgelber, viscoser, bei Raumtemperatur zersetzlicher Rückstand, der aus einem Gemisch höherer Phosphane besteht: Gaschromatographisch sind neben P₂H₄ fünf Verbindungen nachzuweisen, die zu den homologen Reihen der kettenförmigen Phosphane P_nH_{n+2} und der cyclischen Phosphane P_nH_n gehören.

Für die Analyse von Gemischen von Mono-, Di- und Triphosphorsäuren mit unterschiedlicher Oxydationsstufe des Phosphors ist die Dünnschichtchromatographie an Cellulosepulver vorteilhafter als die Papierchromatographie. Mit einem schwach sauren und anschließend einem ammoniakalischen Fließmittel gelingt eine zweidimensionale Trennung der Säuren nach der Zahl ihrer Phosphoratome in drei isolierte Äste [*]. Im ammoniakalischen System ergeben sich folgende Zusammenhänge zwischen R_F-Wert und Struktur der Säuren:

1. Mit steigender Zahl der Phosphoratome nimmt der R_F-Wert ab.

2. Mit steigender Oxydationsstufe nimmt der R_F-Wert ab.

3. Bei gleicher Bruttozusammensetzung [z. B. P(II)–P(IV)- und P(III)–O–P(III)-Säuren] liegt der R_F-Wert von Säuren mit P–O–P-Bindung wesentlich höher als der isomerer Säuren mit P–P-Bindung. Auch beim Übergang einer Säure mit P–P-Bindung zu der entsprechenden sauerstoffreicheren P–O–P-Säure [z. B. P(II)–P(IV) → P(III)–O–P(V) oder P(IV)–P(IV) → P(V)–O–P(V)] nimmt der R_F-Wert zu.

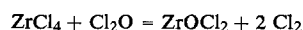
Die UV-Absorptionen der wäßrigen Säurelösungen liegen so kurzweilig, daß nur der langwellige Anstieg der Banden zu beobachten ist (bei etwa 45·10³ cm⁻¹). Die Extinktionskoeffizienten der Säuren mit P–P-Gerüst sind stets größer als die der isomeren Säuren mit P–O–P-Skelett. Sie nehmen mit der Zahl der P–H-Bindungen stark zu.

[VB 900]

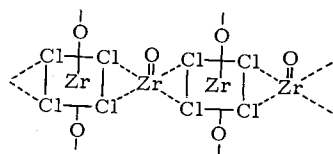
[*] Ast I umfaßt die Monosäuren; Ast II umfaßt die Disäuren; zu Ast III gehören die P(IV)–P(III)–P(IV)-, P(III)–O–P(IV)–P(IV)- und P(III)–O–P(V)–O–P(V)-Säuren.

RUNDSCHAU

Die Darstellung von wasserfreiem Zirkonium(IV)-oxydchlorid gelang *K. Dehnicke* und *K. U. Meyer* durch Umsetzung äquivalenter Mengen Cl₂O und ZrCl₄ in CCl₄ bei -15 °C.

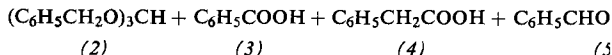
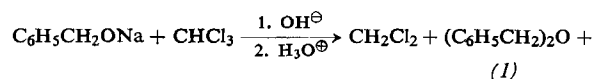


Wasserfreies ZrOCl₂ ist eine weiße, sehr hygroskopische, kristalline, bis 250 °C beständige, feste Substanz. Es bildet leicht Additionsverbindungen mit POCl₃ und Pyridin. Die Hydrolyse ergibt nur zu einem Teil ZrOCl₂·8 H₂O; der Rest ist ZrO₂-aq. Ab 250 °C beobachtet man langsame Zersetzung unter Abspaltung von ZrCl₄. Für die Struktur von ZrOCl₂

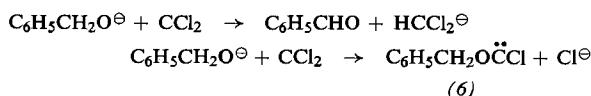


schlagen die Autoren eine Anordnung aus ZrO²⁺-Ionen und über Sauerstoffbrücken miteinander verknüpften ZrOCl₂-Ionen vor. / *Z. anorg. allg. Chem.* 331, 121 (1964) / -La. [Rd 186]

Über eine Alkoxyd-Oxydation durch Hydrid-Übertragung auf Dichlorcarben und über Gruppenwanderungen bei Carbenreaktionen berichtet *J. A. Landgrebe*. Reaktion von CHCl₃ mit einer benzylalkoholischen Lösung von Na-Benzylat unter Argon (stark exotherm!) und anschließende Verseifung mit wäßriger NaOH geben Dibenzyläther (1) (24,8–44,3%), Benzylorthoformiat (2) (15,4–44,3%), Benzoesäure (3), Phenyllessigsäure (4), Mandelsäure (5), eine nichtidentifizierte Säure und Methylenchlorid.



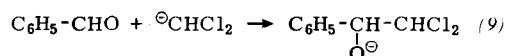
Nach der Bildung des Carbens laufen wahrscheinlich zwei Reaktionen ab: Hydrid-Entzug aus dem Alkoxyd durch Dichlorcarben und Entfernung von Chlorid aus Dichlorcarben durch Alkoxyd:



Unter den gewählten Bedingungen erleidet Benzaldehyd eine Tschitschenko-Reaktion zu Benzoesäurebenzylester (isoliert als Benzoesäure). Na-α-Phenyläthoxyd liefert mit CHCl₃ Methylenchlorid, Diphenyläther, Acetophenon, Hydratropasäure (7) und Atrolactinsäure (8). Es wird ein intermediäres Halogenalkoxycarben, z. B. (6), angenommen, das wahrscheinlich über ein kurzlebiges Isocarboxonium-Ion ROC⁺ in das Carbonium-Ion R⁺ übergeht, das die beobachteten

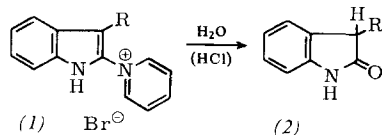


Verbindungen gibt. Die Bildung der Säuren (4) und (7) läßt sich durch Wanderung einer Benzyl- oder α-Phenyläthylgruppe von O zu C des Ions ROC⁺ oder durch Umlagerung des Carbens ROCX zum Säurechlorid RCOX deuten. Die Bildung der Säuren (5) und (8) kann durch Einwirkung des Methylenchlorid-Anions (entstanden durch Hydrid-Entzug)



auf die Carbonyl-Gruppe über ein Anion des Typs (9) erklärt werden. / *Tetrahedron Letters* 1965, 105 / -Ma. [Rd 199]

Einen neuen Weg von Indolen zu Oxindolen beschreiben T. Kobayashi und N. Inokuchi. Die Umsetzung 3-substituierter Indole mit äquimolaren Mengen N-Bromsuccinimid und Pyridin in Benzol bei Raumtemperatur ergibt in hohen Ausbeuten die gelben, gut kristallisierten Pyridiniumsalze (1). Diese verharzen durch Alkalieinwirkung, lassen sich jedoch sauer (3 bis 6 N HCl) glatt zu Oxindolen (2) hydrolysieren.



Beispiele:

R = CH₃: (1a): Ausb. 79,5%, Fp = 231–233 °C (Zers.); (2a): 81,5%, Fp = 123–124 °C.

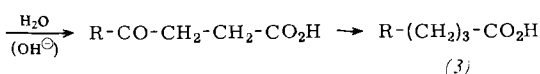
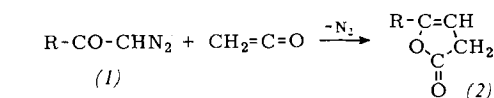
R = C₆H₅: (1b): 100%, Fp = 225 °C (Zers.); (2b): 67%, Fp = 181–184 °C.

R = (CF₃)₂CO₂CH₃: (1c): 83%, Fp = 225–226 °C; (2c): 88%, Fp = 168–170 °C.

R = (CH₂)₃CO₂CH₃: (1d): 86%, Fp = 169–170 °C (Zers.); (2d): 89%, Fp = 169–170 °C.

Aus dem 3-Indolylessigsäure-methylester (R = CH₂CO₂CH₃) entsteht durch Hydrolyse des Oxindolrings und erneuten Ringschluß in 50-proz. Ausbeute 2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydrochinolin-4-carbonsäure (Fp = 214–215 °C). / Tetrahedron 20, 2055 (1964) / –Bi. [Rd 176]

Zur Kettenverlängerung von Carbonsäuren um drei C-Glieder haben W. Ried und H. Mengler eine neue einfache Methode ausgearbeitet. Aus Säurechloriden und Diazomethan hergestellte Diazoketone (1) reagieren mit Keten in trockenem Xylol bei leichtem Erwärmen unter N₂-Entwicklung zu β-γ-Butenoliden (2) [1], die sich alkalisch (2 N NaOH) glatt zu γ-Ketosäuren hydrolysieren lassen. Die Wolff-Kishner-Reduktion führt zu den um drei Glieder längeren Carbonsäuren (3). Diese Reaktionsfolge ist auch auf Dicarbonsäuren übertragbar. Beispiele: Propionsäure → n-Capronsäure (Ausb.

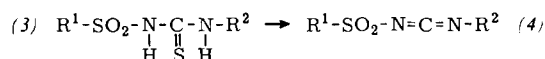
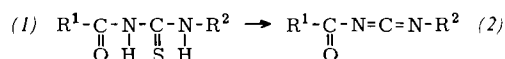


28 %); Benzoesäure → γ-Phenylbuttersäure (16 %); β-Naphthoesäure → 4-(2-Naphthyl)-buttersäure (8,5 %); Adipinsäure → Decan-1.10-dicarbonsäure (38 %); Pimelinsäure → Brassylsäure (= Undecan-1.11-dicarbonsäure) (22 %); Korksäure → Dodecan-1.12-dicarbonsäure (24,5 %). – In Ausnahmefällen läßt sich das β-γ-Butenolid direkt durch katalytische Hydrierung in die zugehörige Carbonsäure überführen, z. B. Benzoesäure → γ-Phenylbuttersäure (25,5 %). / Liebigs Ann. Chem. 678, 113 (1964) / –Bi. [Rd 177]

Organische Lösungsmittel verändern die Code-Eigenschaften synthetischer Messenger-RNS. Dies fanden A. G. So und E. W. Davie beim Zusatz von Alkoholen, Aceton, Dioxan und Äthylenglykol zum protein-synthetisierenden zellfreien System aus *Escherichia coli*. Äthanol zum Beispiel unterdrückt den in Gegenwart von Polyuridylsäure normalerweise stattfindenden Einbau von Phenylalanin in säureunlösliches Material und stimuliert den Einbau von Leucin und Iso-

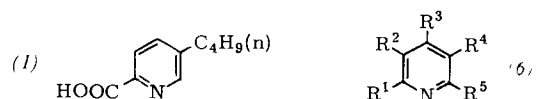
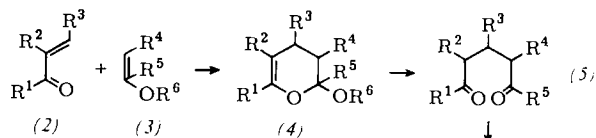
leucin. Der Einbau von Prolin in Gegenwart von Polycytidylsäure ließ sich durch Äthanol auf das zwanzigfache steigern, doch wurden dann auch die Aminosäuren Leucin und Threonin eingebaut, für die normalerweise Polycytidylsäure nicht codiert. Die Abhängigkeit des Einbaus von der Gegenwart organischer Lösungsmittel und von der Magnesiumkonzentration sowie die auffallende Parallelität dieser Erscheinungen zu den Wirkungen von Streptomycin [1] wird wahrscheinlich eine Überprüfung der bisher bekannten Code-Zuordnungen notwendig machen. Möglicherweise ändern die weniger polaren organischen Lösungsmittel die Eigenschaften der Transfer-RNS durch Verschiebung des Keto-Enol-Gleichgewichts der Basen. / Biochemistry 3, 1165 (1964) / –Sch. [Rd 181]

Die Synthese von N-Acyl- und N-Sulfonylcarbodiimiden beschreiben R. Neidlein und E. Heukelbach. Aus Acylthioharnstoffen (1) kann mit Phosgen und Triäthylamin 1 Mol H₂S unter Bildung der N-Acylcarbodiimide (2) abgespalten werden, wobei als Zwischenprodukte wahrscheinlich N-Acylformamindiniumchloride entstehen. Die Verbindungen (2) mit R¹ = H sind äußerst reaktionsfähig und polymerisieren nach wenigen Stunden. Beispiele: (2), R¹ = OC₂H₅, R² = Cyclohexyl, Kp = 80–82 °C / 0,01 Torr, 37% Ausbeute; R¹ = OC₂H₅, R² = CH(CH₃)₂, Kp = 60–62 °C / 0,01 Torr, 42%; R¹ = OC₂H₅, R² = C(CH₃)₃, Kp = 63–65 °C / 0,01 Torr, 45%. Die Verbindungen sind farblose, stechend riechende Öle. N-Sulfonylcarbodiimide (4) lassen sich aus Sulfonylthioharnstoffen



durch H₂S-Abspaltung mit HgO in trockenem Benzol herstellen. Sie sind sehr beständig. Beispiele: (4), R¹ = CH₃C₆H₄, R² = C₆H₅, Kp = 140–145 °C / 0,05 Torr, 12%; R¹ = CH₃, R² = C₆H₅, Kp = 115–120 °C, 18%. / Tetrahedron Letters 1965, 149 / –Ma. [Rd 200]

Über die Synthese von Fusarinsäure (1) sowie ihren Isomeren und Homologen berichten Yu. I. Chumakov und V. P. Shershtyuk. Der beste Weg zur Synthese von Pyridinen mit zwei Alkylsubstituenten besteht in einer Dien-Kondensation α,β-ungesättigter Aldehyde und Ketone (2) mit Vinyläthern (3). Die entstandenen 2-Alkoxy-3.4-dihydro-1.2-pyran (4) werden zu den 1.5-Dicarbonylverbindungen (5) hydrolysiert, die mit NH₂OH substituierte Pyridine (6) liefern. Beispiel: Die Kondensation von 1-Hexenyl-äthyläther und Methylvinylketon (Erhitzen äquimolarer Mengen) ergibt 2-Äthoxy-3-n-butyl-6-methyl-3.4-dihydro-1.2-pyran, Kp = 106–107 °C / 18 Torr, 47% Ausbeute, das durch Verseifen mit Essigsäure



und Reaktion mit NH₂OH 2-Methyl-5-n-butylpyridin, Kp = 220–221 °C, 37,5%, liefert. Oxydation dieser Verbindung mit SeO₂ in Pyridin führt zur 5-n-Butylpyridin-2-carbonsäure (1), Fp = 100–101 °C. Analog sind isomere und homologe Pyridine und carbonsäuren zu erhalten. / Tetrahedron Letters 1965, 129 / –Ma. [Rd 301]

[1] Vgl. W. Ried u. H. Mengler, Angew. Chem. 73, 218 (1961); Liebigs Ann. Chem. 651, 54 (1962).

[1] J. Davies, W. Gilbert u. L. Gorini, Proc. nat. Acad. Sci. USA 51, 883 (1964).