

den, daß PGE₁ die von Norepinephrin beschleunigte Mobilisierung der Lipoide blockiert. Der Glucose-Gehalt im Plasma sprach noch nahezu ungestört auf Epinephrin an.

Kürzlich wurde die Wirkung von PGE₁ auf den Gehalt des menschlichen Blutplasmas an freien Fettsäuren geprüft [46]. Intravenöse Einspritzung von PGE₁ erhöhte die Konzentration an freien Fettsäuren und Glycerin.

Spritzte man jedoch Norepinephrin und PGE₁ gemeinsam ein, so minderte das PGE₁ die von Norepinephrin bewirkte Erhöhung der Konzentration an freien Fettsäuren und Glycerin.

Eingegangen am 12. Oktober 1964 [A 446]

Übersetzt von Dr. H. F. Ebel, Heidelberg

[46] S. Bergström, L. A. Carlsson, L. G. Ekelund u. L. Orö, Biochem. J. 92, 42 P (1964).

ZUSCHRIFTEN

Photocycloaddition von Dihalogenmaleinsäure-imiden und -anhydriden an Olefine und Acetylene [1]

Von Dr. H.-D. Scharf und Prof. Dr. F. Korte

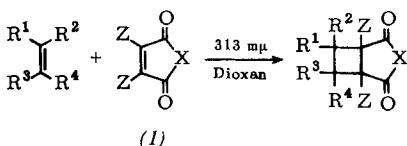
Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H., Schloß Birlinghoven (Siegkreis)

Herrn Professor Rudolf Tschesche zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Imide und Anhydride der Dichlor- und Dibrommaleinsäure (1) lassen sich photochemisch in guten Ausbeuten an C-C-Doppel- und -Dreifachbindungen unter C₄-Ringbildung addieren. Die Reaktionen verlaufen bei Bestrahlung der Komponenten [2 Mol Olefin oder Acetylen pro Mol (1)] in Dioxanlösung mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 302-313 \text{ m}\mu$. Während (1) mit Z = Cl und X = O nur in Gegenwart von Benzophenon als Sensibilisator [**] vollständig reagiert, werden die Reaktionen von (1) mit Z = Cl oder Br und X = NH durch Benzophenon nur wenig begünstigt.

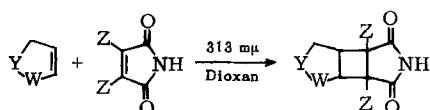
Die Imidaddukte können nach der Bestrahlung durch Abdampfen des Lösungsmittels direkt kristallin erhalten werden. Nur in einigen Fällen war die Reinigung durch Chromatographie an SiO₂ nötig. Die Anhydridaddukte wurden in Form der leichter zu handhabenden cis-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäuren isoliert, und diese nachträglich mit SOCl₂ wieder in die Anhydride übergeführt.

Wir haben auf diese Weise folgende Verbindungen synthetisiert:

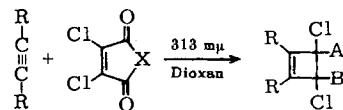


(1)

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Z	X	Fp [°C] oder Kp [°C/Torr]	Ausb. [%] [1]
CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	NH	153	95
H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	Cl	O	115/0,01 [2]	92
H	H	H	H	Br	O	104 [*]	96
H	H	H	C ₆ H ₁₃	Cl	NH	62–63	84
Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	NH	303	42
CH ₃	CH ₃	H	COCH ₃	Cl	NH	174	25



Y	W	Z	Fp [°C]	Ausb. [%] [1]
SO ₂	CH ₂	Cl	zwei Isomere: 286 und 245	54
O	CO	Cl	283 (Zers.)	85 [3]
PO(OC ₂ H ₅)	CH ₂	Cl	281	65
CH ₂	PO(OC ₂ H ₅)	Cl	zwei Isomere: 296 und 281 [4]	60
CH ₂	CH ₂	Br	200	85



R	X	A	B	Fp [°C]	Ausb. [%] [1]
CO ₂ C ₂ H ₅	NH	—CO—NH—CO—		182	54
CH ₃	O	CO ₂ H	CO ₂ H [5]	213	73

Eingegangen am 28. November 1964 [Z 944]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] II. Mitteilung. — I. Mitteilung: H.-D. Scharf u. F. Korte, Chem. Ber. 98, 764 (1965).

[**] Nach G. O. Schenck et al., Naturwissenschaften 49, 36 (1962).

[1] Reinprodukt nach Bestrahlung von 0,1 Mol (1). Bestrahlungsdauer: 15–18 Std., Strahlungsquelle: Quecksilberbrenner HPK 125 W (Philips). Strahlungsleistung bei 302 mμ ca. 8 × 10⁻³ Mol Quanten/h, bei 313 mμ ca. 2,8 × 10⁻² Mol Quanten/h.

[2] n_D²⁰ = 1,4780.

[3] Die Verbindung enthält ein Mol Dioxan.

[4] Mischschmelzpunkt mit dem Produkt aus 1-Oxo-1-äthoxy-3-phospholin: 252–260 °C.

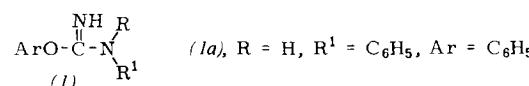
[5] Nach Hydrolyse.

Zur Addition von Aminen an Cyansäureester

Von Dr. E. Grigat und Dr. R. Pütter

Wissenschaftliches Laboratorium der Zwischenproduktenabteilung der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Martin et al. [1] berichteten kürzlich über die Bildung von Isoharnstoffen (1) aus Phenylcyanat und Aminen. Dabei geben sie für das Produkt (1a), das wir bereits früher beschrieben haben [2], einen Schmelzpunkt von 104–105 °C an, der von unserem Schmelzpunkt (140–141 °C) [3] erheblich abweicht.



Wir haben daher beide Verbindungen synthetisiert und fanden, daß die Zusammensetzung des Produktes von Martin et al. (Substanz B) der Bildung aus 2 Mol Phenylcyanat und 1 Mol Anilin entspricht, während sich das nach unserer Vorschrift [2] erhaltene Produkt (Substanz A) aus den Reaktionspartnern im Verhältnis 1:1 bildet. Außerdem läßt sich Substanz A mit weiterem Phenylcyanat in Substanz B überführen, und beim Behandeln von B mit wäßriger HCl entsteht das Hydrochlorid von A neben Carbamidsäurephenylester (2).

Damit dürfte sichergestellt sein, daß die von uns beschriebene Verbindung vom Fp = 140–141 °C der Isoharnstoff (1a) ist.