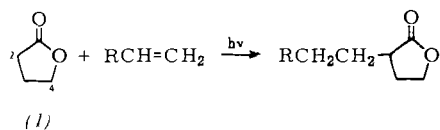


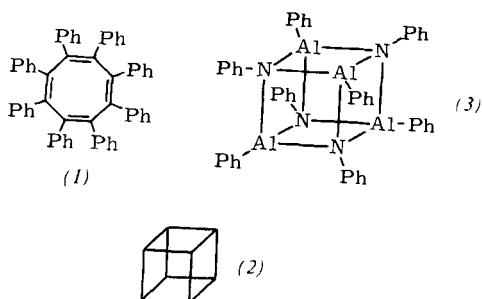
Die lichtinduzierte Addition von γ -Butyrolacton (1) an terminale Olefine beobachteten D. Elad und R. D. Youssef. Die Reaktion lieferte bei Raumtemperatur hauptsächlich die 2-Alkylactone, daneben die 4-Alkyl-derivate. Bestrahlt wurde eine Lösung des Olefins im Lacton. Photochemische



Auslösung durch Aceton gab bessere Ausbeuten. Beispiele: 1-Hepten \rightarrow 2-Heptylbutyrolacton, Fp = 9–10 °C, Ausbeute (bez. auf Olefin) 52% (Hg-Dampflampe Hanau Q81), 63% (Sonnenlicht); 1-Octen \rightarrow 2-Octylbutyrolacton, Fp = 19 bis 20 °C, 42%, 66%; 1-Decen \rightarrow 2-Decylbutyrolacton, Fp = 32–33 °C, 48%, 58% / Chem. Commun. 1965, 7 / -Ma.

[Rd 282]

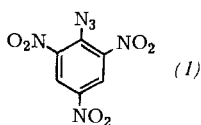
„Octaphenylcuban“ ist Octaphenylcyclooctatetraen (1), wie H. P. Thordsen, P. J. Wheatley und H. Zeiss durch dreidimensionale Pattersonanalyse feststellten [1]. Dieses Ergebnis ist um so überraschender, als unsubstituiertes Cuban (2) bekannt ist und die mit (1) (bis auf die zusätzliche L-Schale des Aluminiums) isoelektronische Al-N-Verbindung (3) die gleiche



Raumgruppe (I4₁/a) und sehr ähnliche Dimensionen der Elementarzelle wie (1) besitzt. [(1): tetragonale Kristalle aus Diphenyläther, a = 19,388 Å, c = 10,606 Å, Z = 4.] / Proc. chem. Soc. (London) 1964, 357 / -Kr.

[Rd 232]

Aziridine oder Schiffische Basen aus Pikrylazid (1) und Olefinen erhielten A. S. Bailey, J. J. Merer u. J. E. White bei Raumtemperatur.



Milde Säurehydrolyse der Schiffischen Basen gibt 2,4,6-Trinitroanilin und Keton. Als Lösungsmittel für präparative Zwecke eignet sich Chloroform. Die Reaktionszeiten betragen wenige Minuten (Norbornylen, Dihydropyran) bis 4 Tage (Cyclohexen). Norbornylen, Dicyclopentadien und α -Pinen geben lichtempfindliche Aziridine, einfache Olefine, wie Cyclopenten, Schiffische Basen. Das Azid (1) ist aus o- oder p-Azidonitrobenzol durch Nitrierung herstellbar. / Chem. Commun. 1965, 4 / -Ma.

[Rd 283]

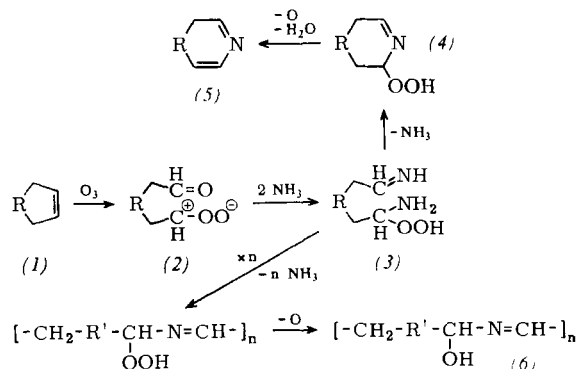
Das Verhalten der Alkalichlorate beim Erhitzen untersuchten M. M. Markowitz, D. A. Boryta und H. Stewart jr. durch Differential-Thermoanalyse und Thermogravimetrie. Im wesentlichen laufen zwei Reaktionen ab: Der direkte Zerfall von Chlorat zu Chlorid und Sauerstoff und die Disproportionierung zu Chlorid und Perchlorat, das bei höherer Temperatur ebenfalls in Chlorid und Sauerstoff übergeht. Der

[1] „Octaphenylcuban“ vgl. H. H. Freedman, J. Amer. chem. Soc. 83, 2195 (1961).

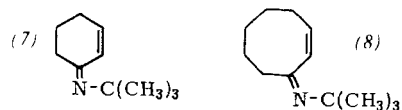
direkte Zerfall ist bei den Chloraten der leichten Alkalimetalle begünstigt, die Disproportionierung bei denen der schweren. MnO₂ beschleunigt den direkten Zerfall. Alle Alkalichlorate lassen sich unzersetzt schmelzen, die Temperaturen beginnender Zersetzung liegen 100 bis 200 °C über den Schmelzpunkten. Dagegen ist von den Perchloraten nur LiClO₄ unzersetzt schmelzbar. / J. phys. Chem. 68, 2282 (1964) / -Hz.

[Rd 233]

Die Ozonolyse von Cycloolefinen in Ammoniak untersuchten M. I. Fremery und E. K. Fields. Sie setzten Olefine, z. B. (1), die in flüssigem oder 50-proz. wässrigem NH₃ mit einem Detergens (z. B. 0,5% Pronon 523) emulgiert waren (5% Olefin), bei –35 bis –60 °C mit 1 Moläquivalent O₃ zu Verbindungen wie (5) um. Diese wurden nach Abdampfen des NH₃ entweder extrahiert oder mit Wasserdampf destilliert. NH₃ ist in Gegenwart der reaktionsfähigeren Olefine gegen O₃ relativ beständig. Mit (2) reagiert NH₃ zu (3). Der weitere Reaktionsverlauf wird stark von sterischen Faktoren bestimmt, bei unverzweigten Cycloolefinen von der Ringgröße. Fünfgliedrige Cycloolefine wie (1) ergeben unter intramolekularer Weiterkondensation zunächst cyclische Verbindungen (4), welche durch Reduktion (durch NH₃ oder durch nach der Ozonisierung zugesetztes K₂SO₃) und anschließende Dehydratisierung in sechsgliedrige N-Heterocyclen (5) übergehen, falls diese stabil sind. Dagegen führt die Reaktion mit höhergliedrigen Cycloolefinen unter intermolekularer Polykondensation von (3) zu Hydroperoxy- und dann zu Hydroxy-polyiminen (6); diese können zu Dialdehyden hydrolysiert werden.



So gibt z. B. Cyclopentadien (neben Polymeren) Pyridin (18% Ausbeute); Inden gibt Isochinolin (62%), 3-Methylin- den gibt 4-Methylisochinolin (48%); aus Indol entsteht Chin- azolin (9%). – Die aus Cyclohexen und Cycloocten hervor- gehenden Polyhydroxyimine [Typ (6)] kann man zu Adipin- dialdehyd (welcher zu Cyclopenten-1-carbaldehyd (18%) kondensiert) bzw. zu Suberindialdehyd (26%) hydrolysieren.



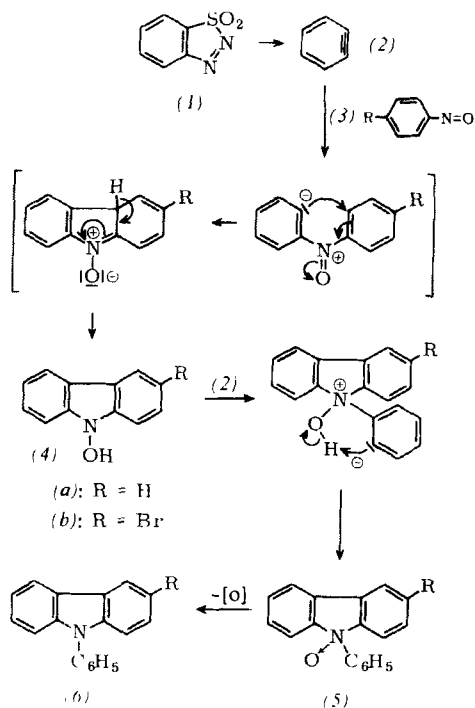
Im Gegensatz hierzu lassen sich bei der Ozonolyse von Cy- clohexen und Cycloocten in tert.-Butylamin die Imine (7), Kp = 150 °C (41%) und (8), Kp = 75 °C/18 Torr (49%) iso- lieren, die aus den im O₂/O₃-Strom gebildeten 3-Hydroper- oxyden über Ketone entstanden sein dürften. / J. org. Chem- istry 29, 2240 (1964) / -Bi.

[Rd 220]

Dehydrobenzol und Nitrosobenzole ergeben das Carbazol-Ring- system, wie G. W. Steinhoff und M. C. Henry fanden. Erzeugt man Dehydrobenzol (2) in Gegenwart von Nitrosobenzol (3a) durch thermische Zersetzung von 1.2.3-Benzothiadiazol- 1.1-dioxyd (1) [1] in Tetrahydrofuran, indem man das Reak-

[1] G. Wittig u. R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 73, 435 (1961); Chem. Ber. 95, 2718 (1962).

tionsgemisch langsam von -5°C auf Zimmertemperatur erwärmt, so bildet sich N-Phenylcarbazol (6a) in 45,5-proz. Ausbeute. Aus (3b) entsteht (6b) (40%). Wahrscheinlich verläuft die Reaktion über das Hydroxylamin-Derivat (4) und das instabile N-Oxyd (5). [Bei einstufigem Reaktionsablauf müßte (1b) in N-(p-Bromphenyl)-carbazol übergehen, das jedoch nicht auftritt.]



Für die Zwischenprodukte (4) und (5) spricht, daß sich Diphenylhydroxylamin mit Dehydrobenzol unter den gleichen Bedingungen in Triphenylamin (40%) umwandeln läßt. / J. org. Chemistry 29, 2808 (1964) / -Bi. [Rd 221]

Die Konstitution von Gastrin I und II, zwei sehr nahe verwandten Polypeptidhormonen der Magenmucosa (isoliert aus Schweinemagen), die bei subcutaner Injektion die Magensauresekretion stark aktivieren, wurde durch Aminosäureanalyse, Endgruppen- und Aminosäuresequenz-Bestimmung (Papain-, Subtilisin-, Chymotrypsin-, BrCN-Abbau) von H. Gregory und Mitarbeitern aufgeklärt. Gastrin II (1) geht durch Abspaltung des Sulfatrestes der Tyrosingruppe in Gastrin I über. Die Resynthese von (1) gelingt durch Behandeln

pyro-Glu-Pro-Try-Met-Glu-Glu-Glu-Glu-Ala-Tyr(SO₃H)-Gly-Try-Met-Asp-Phe-NH₂

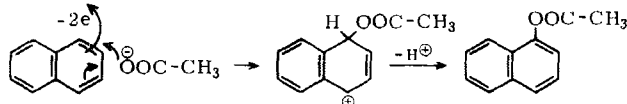
(1)

von Gastrin I mit dem Pyridin-SO₃-Komplex in alkalischer Lösung. Gastrin I wurde von J. C. Anderson und Mitarbeitern synthetisiert. Die Untersuchung von 12 den Gastrinen nahe verwandten synthetischen Peptiden zeigte, daß für die gesamte physiologische Aktivität nur die C-terminale Tetrapeptid-Sequenz erforderlich ist. / Nature 204, 931, 933, 935 (1964) / -Ma. [Rd 211]

Die biologische Aktivität des Bradykinins verschwindet mit der Konfigurationsänderung der terminalen Arginylgruppen, fanden E. D. Nicolaidis, D. A. McCarthy und D. E. Potter. Das aus neun L-Aminosäuren bestehende gefäßerweiternde Peptidhormon hat die Sequenz Arg-Pro-Gly-Phe-Ser-Pro-Phe-Arg. Das 1-D-Arginin-Bradykinin wurde durch Kondensation des Heptapeptids mit Carbobenzoxynitro-D-arginylprolin dargestellt, 9-D-Arginin-Bradykinin und 1.9-Bis-D-Arginin-Bradykinin durch konventionelle Totalsynthese. Alle drei erwiesen sich als biologisch inaktiv (Aktivitäten im Vergleich zum Bradykinin $3 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-5}$). Die in-vivo-Halbwertszeiten unterschieden sich nicht von der des Bradykinins und lagen in

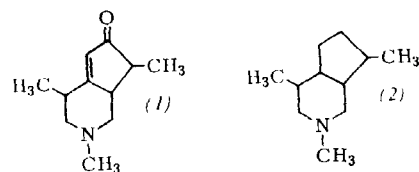
der Gegend um 30 sec. Da die D-Arginin-Bradykinine von Carboxy- und Amino-peptidasen nicht angegriffen werden, kann aus der gegenüber Bradykinin unveränderten biologischen Halbwertszeit geschlossen werden, daß am Abbau Exopeptidasen nicht beteiligt sind. / Biochemistry 4, 190 (1965) / -Hö. [Rd 303]

Die anodische Acetoxylierung von Aromaten verläuft, wie L. Ebersson und K. Nyberg fanden, nicht nach dem Kolbe-Schema. Es werden nicht die Acetat-Ionen zu Acetoxy-Radikalen oxidiert (die dann den Aromaten angreifen sollten), sondern dem Aromaten werden an der Anode Elektronen entzogen. Die Vereinigung mit Acetat-Ionen schließt sich an.



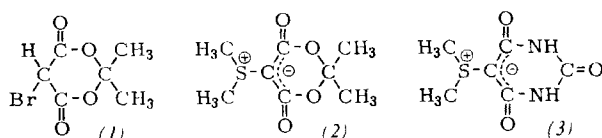
In $\text{CH}_3\text{COOH}/0,5\text{M CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$ liegt das Oxydations-Halbwellenpotential an einer Platinelektrode, gemessen gegen die gesättigte Kalomelektrode, bei 1,72 V für Naphthalin und bei 1,67 V für Anisol. Die Acetoxylierung kann hier nicht über Acetoxy-Radikale verlaufen, da die Acetat-Ionen erst bei 2,0 V entladen werden. Auch die spezifische Bildung von 1-Acetoxy-naphthalin bzw. von o- neben p-Acetoxyanisol spricht gegen eine Reaktion über Radikale. Da die an der Anode gemessenen Potentiale bei mehreren elektrolytischen Synthesen gut mit den MO-Koeffizienten der obersten besetzten Orbitale korrelieren, ist anzunehmen, daß zahlreiche Oxydationen mit der Oxydation der Substrate und nicht der anwesenden anionischen Reagentien beginnen. Diese Annahme gilt nicht nur für elektrochemische Oxydationen. / Acta chem. scand. 18, 1568 (1964) / -Eb. [Rd 238]

Tecomin und Tecostanin, zwei blutzuckersenkende Alkaloide, die aus Blättern von *Tecoma stans* (Juss.) isoliert wurden, prüften Y. Hammouda, Abdel-Kader Rashid und M. S. Amer an Tieren. Tecomin (1) und Tecostanin (2) erwiesen sich am Kaninchen bei intravenöser Applikation in Gaben von 20 mg/kg



Körpergewicht mit 47 bzw. 49% Herabsetzung des Blutzuckerspiegels dem Antidiabetikum Tolbutamin (250 mg/kg; oral) weit überlegen: die hypoglykämische Wirkung betrug 179 bzw. 186% der von Tolbutamin. Hypoglykämische Verbindungen mit diesem Grundgerüst waren bisher nicht bekannt. / J. Pharmacy Pharmacol. 16, 833 (1964) / -De. [Rd 228]

Neue, sehr beständige Sulfoniumylide beschreiben A. Höch-rainer und F. Wessely. Bei mehrstündigem Stehen von Brommeldrumsäure (1) in Dimethylsulfoxyd entsteht spontan das Hydrobromid von (2), aus dem durch Auflösen in Methanol und Ausfällen mit Äther das freie Dimethylsulfoniumylid (2) der Meldrumsäure resultiert (Ausbeute 30–40%), Fp = 197°C (Reinigung durch Sublimation). Die Struktur von (2) wurde durch IR-, UV-, NMR- und Massenspektren bewiesen. Brombarbitursäure gibt in guter Ausbeute das



Ylid (3). / Tetrahedron Letters 1965, 721 / -Ma. [Rd 284]