

über 90 % und bei den höheren, schwieriger isolierbaren Oligoamiden bei 60 bis 70 %.

Dieses Verfahren scheint auch zur Synthese weit längerer, molekulareinheitlicher Ketten aussichtsreich, da Löslichkeitsschwierigkeiten, die bisher die Darstellung einheitlicher Makromoleküle verhinderten, entfallen.

Eingegangen am 28. Januar 1966,
in veränderter Form am 7. Februar 1966 [Z 150]

[1] XVI. Mitteilung über lineare und cyclische Oligomere. — XV. Mitteilung: M. Rothe et al., Makromolekulare Chem. 91, 23 (1966).

[2] R. B. Merrifield, J. Amer. chem. Soc. 85, 2149 (1963).

[3] M. Rothe, Vortrag vor dem GDCh-Ortsverband Marl am 16. Juni 1965.

[4] G. W. Anderson et al., J. Amer. chem. Soc. 74, 5304, 5307 (1952); M. Rothe et al., Makromolekulare Chem. 75, 122 (1964).

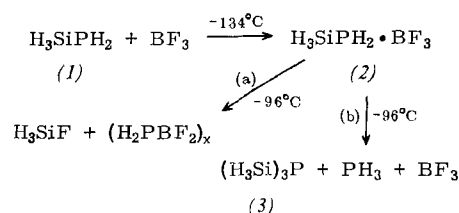
[5] M. Rothe et al., Liebigs Ann. Chem. 609, 88 (1957).

Spaltung und Adduktbildung von Silylphosphinen und Silylarsinen [1]

Von Dr. C. R. Russ und Prof. Dr. A. G. MacDiarmid

John Harrison Laboratory of Chemistry und Laboratory for Research on the Structure of Matter, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania (U.S.A.)

Silylphosphin (1) [2] und BF_3 reagieren bei -134°C zu einem Addukt (2), das bei -96°C in zwei Weisen zerfällt:

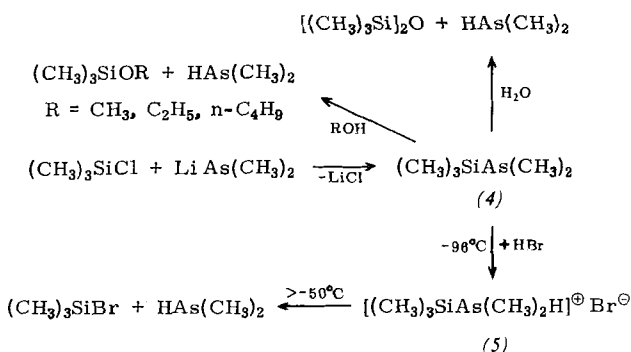


(2) wird etwa zu gleichen Anteilen nach Reaktion (a) und (b) verbraucht.

Trisilylphosphin (3) wird von BF_3 nicht so leicht angegriffen wie (1), da bei der Aufarbeitung der Produkte von Reaktion (b) keine Umsetzung zwischen (3) und BF_3 eintritt.

Dimethyl-(trimethylsilyl)-arsin (4) ($\text{Fp} = -87,6^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 136,4^\circ\text{C}$) wurde mit 76 % Ausbeute aus Dimethylarsinyl-lithium und Chlortrimethylsilan dargestellt. Es bildet bei -96°C mit HBr das Addukt (5), das sich oberhalb -50°C quantitativ zu Bromtrimethylsilan und Dimethylarsin zerlegt. Mit Wasser bei Raumtemperatur reagiert (4) sofort und fast quantitativ zu Dimethylarsin und Hexamethyldisiloxan.

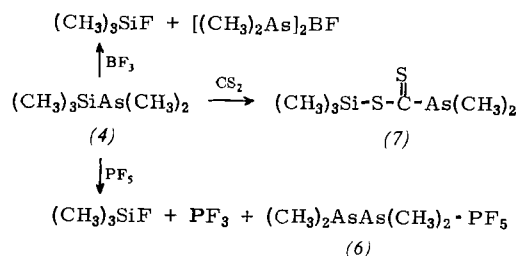
Mit Alkoholen entstehen statt dessen Trimethylsilyläther. Mit Ammoniak oder Dimethylamin tritt keine Reaktion ein. Mit überschüssigem CH_3J reagiert (4) zu Jodtrimethylsilan, Trimethylarsin und wenig Tetramethylarsoniumjodid.



Die Umsetzung zwischen (4) und BF_3 beginnt bei -50°C , verläuft aber erst bei 90°C quantitativ unter Bildung von Bis-(dimethylarsinyl)-borfluorid und Fluortrimethylsilan.

Mit Phosphorpentafluorid reagiert (4) — anders als Dimethyl-(trimethylsilyl)-amin [3] — oberhalb -50°C zu Fluortrimethylsilan, Phosphortrifluorid und zum Addukt (6) aus Phosphorpentafluorid und Tetramethyldiarsin.

Schwefelkohlenstoff schiebt sich in die Si-As-Bindung ein, ähnlich wie in die Si-N-Bindung [4]. Das Produkt, S-Trimethylsilyl-C-dimethylarsinylformiat (7), zersetzt sich bei 90°C vollständig.



Eingegangen am 1. Februar 1966 [Z 147]

[1] Gefördert von der Advanced Research Projects Agency, Office of the U.S. Secretary of Defense.

[2] G. Fritz u. H. O. Berkenhoff, Z. anorg. allg. Chem. 289, 250 (1957).

[3] G. C. Demitras, R. A. Kent u. A. G. MacDiarmid, Chem. and Ind. 1964, 1712.

[4] H. Breederveld, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 276 (1962).

Alkylierung von Aminoxyden mit Sultonen

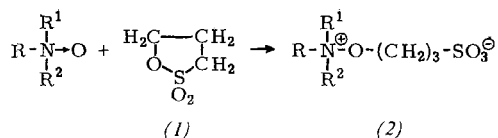
Von Dr. W.-D. Willmund

Wissenschaftliches Laboratorium, Henkel & Cie., Düsseldorf

Bei der Reaktion von tert.-Aminoxyden mit Alkylhalogeniden entstehen im nucleophilen Angriff O-Alkylhydroxylammonium-halogenide [1].

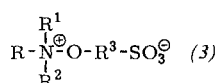
Wir fanden, daß die Alkylierung von tert.-Aminoxyden mit 1,3-Propansulton (1) in siedendem Aceton oder Äthanol zu den O-Propylhydroxylammonium-sulfobetainen (2) führt.

Reaktionsbedingungen: In siedendem Aceton gelöstes Trialkylaminoxid wird mit der gleichen Molmenge Sulton tropfenweise versetzt. Das Sulfobetain fällt rein und kristallin aus, wird nach 2 Std. abgesaugt, mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Pyridinoxid wird in der Schmelze oder in etwas Äthanol umgesetzt.



R	R ¹	R ²	(2), Fp [°C]	(2), Ausb. [%]
C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	CH ₃	172	64,6
C ₁₄ H ₂₉	CH ₃	CH ₃	174	79
C ₁₆ H ₃₃	CH ₃	CH ₃	175,5	70,3
C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	CH ₃	178	79
Benzyl	CH ₃	CH ₃	174	29,3
Cyclohexyl	CH ₃	CH ₃	155	36,6
Phenyl	CH ₃	CH ₃	[a]	45
	Pyridyl		194,5–195	54,4
	Chinolyl		182 [b]	61,3

[a] Sehr heftige Reaktion; das gelbliche, ölige Reaktionsprodukt konnte nicht befriedigend rein erhalten werden. [b] Mit 1 Mol Kristallwasser.



R	R ¹	R ²	R ³	(3), Fp [°C]	(3), Ausb. [%]
C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	CH ₃	–C ₄ H ₈ –	Paste	86
C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	CH ₃	–CH ₂ –o–C ₆ H ₄ –	42–43	71
	Pyridyl		–CH(C ₁₀ H ₂₁)–(CH ₂) ₂ –	149	69,4

Die Reaktion ist nicht auf das 1,3-Propansulton beschränkt. Auch Butansulton, o-Toluolsulton (Sulton der 2-Hydroxymethylbenzolsulfonsäure) und Tridecansulton (aus der Reaktion von SO₃ mit 1-Tridecen^[2]) reagieren mit Aminoxiden zu O-Alkylierungsprodukten vom Typ (3).

Die O-Alkylhydroxylammonium-sulfobetaine sind in neutraler und saurer wäßriger Lösung stabil. Im alkalischen Medium (pH = 12) werden sie an der N–O-Bindung in tertiäres Amin und ω-Formylsulfonat gespalten.

Eingegangen am 7. Februar 1966 [Z 151]

[1] W. R. Dunstan u. E. Goulding, J. chem. Soc. (London) 75, 792 (1899); J. Melsenheimer, Liebigs Ann. Chem. 397, 273 (1913); K. B. Augustinsson u. H. Hasselquist, Acta chem. scand. 15, 817 (1961).

[2] DAS 1159430 (9. Aug. 1962), Henkel & Cie., Erf.: H. Baumann, W. Stein u. M. Voß.

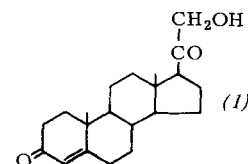
Ein Wirbeltierhormon als Wehrstoff des Gelbrandkäfers (*Dytiscus marginalis*)^[1]

Von Prof. Dr. H. Schildknecht, Dipl.-Chem. R. Siewerdt und Dr. U. Maschwitz

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Mehr als für die Funktion und die Inhaltsstoffe der Pygidialblasen von Dytisciden hat man sich für die Wehrdrüsen im Brustabschnitt interessiert. 1721 hat *Frisch* richtig vermutet, daß das giftige Sekret dieses Wasserkäfers als „garstiger Tropfen einen Hecht oder ein anderes Tier innen quälen könnte“, das den Käfer verschluckt.

Schon beim bloßen Festhalten, aber sicher bei leichtem Druck gegen den Kopf gibt der Käfer die Drüsenflüssigkeit nach außen ab. Aus dem in Kapillaren aufgenommenen Sekret kristallisiert der Wirkstoff manchmal aus (Fp = 135–140 °C); besser isoliert man ihn dünnschichtchromatographisch. Durch das UV-Absorptionsmaximum bei 241 mμ, die Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin^[2], die IR-Absorptionsbande einer ν-C=C-Schwingung bei 1613 cm^{–1} und die Bande der ν-C=O-Schwingung bei 1668 cm^{–1} war ein α,β-ungesättigtes Keton angezeigt. Eine zweite Ketogruppe gab sich durch die Absorption bei 1693 cm^{–1} zu erkennen. Entscheidend für die Charakterisierung des Wirkstoffes als ein Steroid-Diketon war dann die zirkulardichroitische Absorption mit den Extrema bei 283 und 321 mμ. Entsprechend den Angaben in der Literatur^[3] durften wir daraus sowohl auf ein Δ⁴-3-Ketosteroid als auch auf ein 20-Ketosteroid schließen. Die Ketogruppe C-20 aber konnte auf Grund ihrer IR-Absorption bei 1693 cm^{–1} mit einer durch die Absorption bei 3475 cm^{–1} nachgewiesenen OH-Gruppe verbrückt sein. Alle diese Befunde sprachen für das Δ⁴-Pregnen-3,20-dion-21-ol (1) (11-Desoxycorticosteron oder Cortexon).



Sowohl das handelsübliche Cortexon als auch das daraus leicht darstellbare Acetat stimmten in allen physikalischen Eigenschaften mit dem Naturstoff und dessen Acetat überein. Die physiologischen Eigenschaften des Cortexons erklären die Wirkung des Dytiscuswirkstoffes, denn Cortexon ist ein mineralocorticoides Hormon der Wirbeltiere. Da der Käfer bis zu 0,4 mg Hormon speichert – eine Menge, die sonst nur aus den Nebennieren von über tausend Rindern isoliert werden kann^[4] – muß er den Natrium-Kalium-Haushalt von Wirbeltieren empfindlich stören. So beobachteten wir, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Blunck*^[5], nach Verabreichung des Dytiscussekretes oder von Cortexonlösungen per os an Hechte und Forellen oft schon nach kurzer Zeit eine tiefe Narkose. Auf den Käfer selbst hat das Cortexon als artfremdes Hormon keine Wirkung.

Eingegangen am 22. Februar 1966 [Z 168]

[1] XXI. Mitteilung über Arthropoden-Abwehrstoffe. – XX. Mitteilung: H. Schildknecht u. W. F. Wenneis, Z. Naturforsch., im Druck. Die Untersuchungen wurden ermöglicht durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Der Firma Merck, Darmstadt, danken wir für die kostenlose Überlassung von Cortexon. Herr H. Schäflein (Straubing) hat uns durch die Überlassung von Gelbrandkäfern geholfen.

[2] H. Schildknecht u. K. Holoubek, Angew. Chem. 71, 524 (1959).

[3] L. Velluz u. M. Legrand, Angew. Chem. 73, 603 (1961).

[4] L. F. Fieser u. M. Fieser: Organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1965, S. 1623.

[5] H. Blunck, Z. wiss. Zool. 117, 205 (1917).

Nucleotidsequenzen zweier serinspezifischer Transfer-Ribonucleinsäuren^[1,2]

Von Prof. H. G. Zachau, Dr. D. Dütting und Dr. H. Feldmann

Institut für Genetik der Universität Köln

Untersuchungen zur Struktur von Transfer-Ribonucleinsäuren (tRNS^[3]) gipfelten kürzlich in der Aufklärung der Nucleotidsequenz einer alaninspezifischen tRNS^[4]. Wir haben erstmals die Nucleotidsequenzen von zwei für eine Aminosäure spezifischen tRNS, nämlich der beiden hauptsächlich serinspezifischen tRNS aus Brauereihefe, ermittelt und können damit die zweite vollständige Nucleotidsequenz bekanntgeben. Wichtige Beiträge zu dieser Arbeit wurden in früheren Stadien von F. Melchers^[5] und W. Karau^[6] geleistet.

Die Serin-tRNS wurden durch Spaltung mit Pancreas- und T₁-RNase in Oligonucleotide zerlegt, deren Strukturen durch weiteren enzymatischen Abbau aufgeklärt wurden. Durch Vergleich der Oligonucleotide der beiden Spaltserien konnten