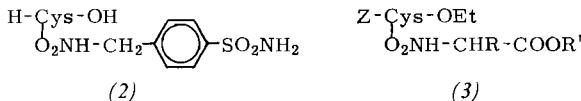
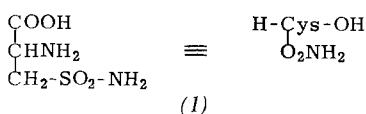


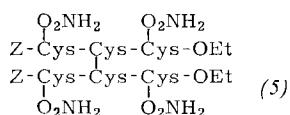
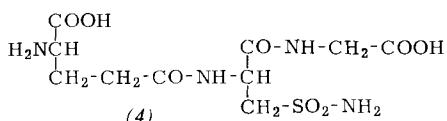
Synthese von modifizierten Aminosäuren und Peptiden mit antikoagulativer, bactericider oder vitamin-K-ähnlicher Wirkung^{**}

Von Boris Aleksiev[†]

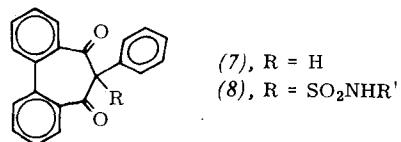
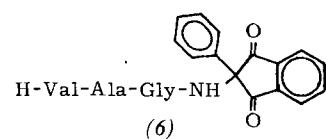
Die bekannte Synthese^[1] des Cysteinsäuresulfonamids (2-Amino-3-sulfamoyl-propionsäure) (1) wurde wesentlich verbessert^[2]. Durch Umsetzung der Sulfonylchloride mit Aminen konnten wir eine Reihe seiner Derivate synthetisieren^[3], darunter auch den bacteriostatisch wirkenden Marfanil-Abkömmling (2). Andere in der Sulfonamidgruppe substituierte Verbindungen (3) entstehen, wenn man Aminosäureester auf das geschützte Sulfonylchlorid einwirken läßt^[4].



Wir haben weiter festgestellt, daß sich das Azid- und Carbo-diimid-Verfahren auf Cysteinsäuresulfonamid (1) anwenden lassen^[4]; es konnten mehrere, dieses Sulfonamid enthaltende Peptide hergestellt werden. Auf diese Weise wurde z. B. erstmals das Sulfonamid-Derivat des Glutathions (4) und ein schwefelreiches Hexapeptid (5) synthetisiert.



Eine andere Reihe modifizierter Aminosäuren und Peptide erhielten wir mit 2-Amino-2-phenyl-1,3-indandion sowie 1,3-Dioxo-2-phenyl-2-indan-essigsäure. Nach dem Carbo-diimid-Verfahren wurde u. a. das modifizierte Tripeptid (6) mit sehr guter Ausbeute hergestellt^[6]. Für solche Verbindungen ist eine antikoagulative Wirkung zu erwarten. Im Gegensatz zum 2-Phenyl-1,3-indandion zeichneten sich sein aus Phenylsägsäure und Diphensäureanhydrid synthetisiertes^[7] Analogon (7) und dessen Derivate durch eine starke vitamin-K-ähnliche Wirkung aus, die der des Vitamins K₃ nahe ist^[8]. Über das Sulfonylchlorid^[9] haben



wir mehrere Derivate vom Typ (8) (auch Aminosäure-Derivate) dieses Analogons synthetisiert.

Die erhaltenen Verbindungen werden z. Z. auf ihre physiologische Wirkung untersucht.

[Vortrag im Deutschen Wollforschungsinstitut, am 16. Juli 1971 in Aachen] [VB 318]

[1] H. Heymann, T. Ginsberg, Z. Gulik, E. Konopka u. R. Mayer, J. Amer. Chem. Soc. 81, 5125 (1959); D. Ross, C. Skinner u. W. Shive, J. Org. Chem. 24, 1372 (1959); B. Bhide, J. Indian Chem. Soc. 36, 134 (1959).

[2] B. Aleksiev u. S. Stoev, Pharmazie 24, 305 (1969).

[3] B. Aleksiev u. S. Stoev, Pharmazie 26, 469 (1971).

[4] B. Aleksiev, S. Stoev u. S. Balkandžieva, C. R. Acad. Bulg. Sci. 24, 479 (1971).

[5] B. Aleksiev, S. Stoev u. M. Kostov, Pharmazie 26, 18 (1971); B. Aleksiev, P. Nišanjan, S. Stoev u. V. Doseva, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem., im Druck.

[6] B. Aleksiev u. S. Minčev, noch unveröffentlicht.

[7] B. Aleksiev u. M. Milošev, Chem. Ber. 100, 701 (1967).

[8] M. Milošev, M. Nikolova, O. Angelova u. B. Aleksiev, Pharmazie, im Druck.

[9] M. Milošev u. B. Aleksiev, Monatsh. Chem. 101, 1658 (1970).

Radiochemische Untersuchungen an Edelgasverbindungen

Von J. P. Adloff[†]

Die Edelgase nehmen einen wichtigen Platz in der Radiochemie ein. Zahlreiche Kernreaktionen führen zu Edelgasnukliden, besonders die Kernspaltung. Spaltxenon und Spaltkrypton werden in steigendem Maß in Aufarbeitungsanlagen für Kernbrennstoff gewonnen.

Die chemische Reaktivität der Edelgase steigt mit der Ordnungszahl des Elementes, doch kennt man bis jetzt beim Xenon die meisten Verbindungen. Untersuchungen an Radonverbindungen können nur mit Indikatormengen des Elementes ausgeführt werden, da das langlebigste Isotop, ²²²Rn, mit einer Halbwertszeit von nur 3.8 Tagen zerfällt. Radondifluorid ist in Halogenfluoriden und in flüssigem Fluorwasserstoff löslich. Radondifluoridlösungen werden auch durch spontane Reaktion von Radon mit FCl, F₃Cl, F₅Br usw. erhalten; je nach Lösungsmittel fungiert Radon als Kation oder Anion. Radonverbindungen haben einen viel ausgeprägteren Ionencharakter als die entsprechenden Xenonverbindungen.

[*] Prof. Dr. J. P. Adloff
Laboratoire de Chimie Nucléaire, Université de Strasbourg
F-67 Strasbourg 3, B. P. 20 CRO

[*] Dr. B. Aleksiev
Höheres chemisch-technologisches Institut, Sofia 56 (Bulgarien)
z. Z. Deutsches Wollforschungsinstitut
51 Aachen, Veltmanplatz 8

[**] Abkürzungen: Et = Äthyl, Z = Benzyloxycarbonyl.

Edelgasverbindungen werden auch als Folge von Kernumwandlungen erhalten. So entstanden mehrere Xenonverbindungen durch β -Zerfall von Jodisotopen in Jodverbindungen, zum Beispiel Perjodat und Jodbenzol. Diese Verbindungen könnten auch durch Mößbauer-Spektroskopie nachgewiesen werden. Vermutlich führen auch Reaktionen in der Natur zu Edelgasverbindungen; so könnten zum Beispiel Xenonoxide durch Spontanspaltung in Uranerzen entstehen.

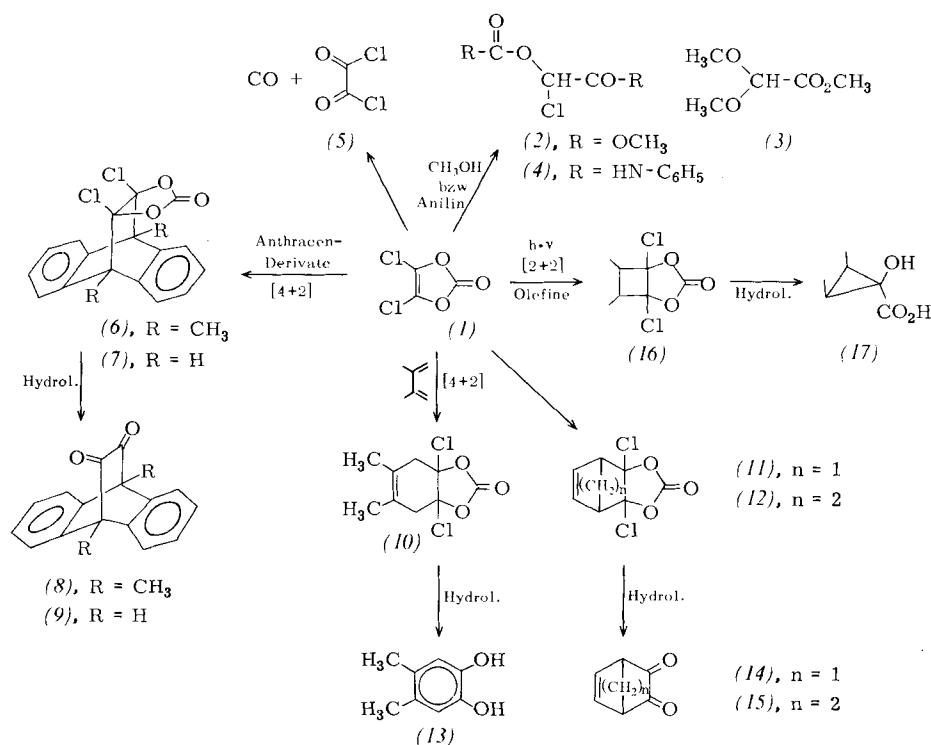
[GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 28. Juni 1971 in Freiburg]

[VB 320]

Darstellung von Dichlorvinylencarbonat und Beispiele für seine Verwendbarkeit in der organischen Synthese

Von H.-D. Scharf^[1]

Die Behandlung von Tetrachloräthylenkarbonat mit Zink führt zum Dichlorvinylencarbonat (1)^[1], das bei der Methanolyse zunächst in Methoxycarbonyl-chlorglykolsäuremethylester (2) und anschließend in das Dimethylacetyl des Glyoxylsäure-methylesters (3) überführt werden kann. Die Aminolyse mit Anilin ergibt α -(N-Phenylcarbamoyloxy)chloracetanilid (4) ein Produkt, das der ersten Stufe der Methanolyse entspricht^[2].



Die cheletrope Spaltung von (1) in Oxalylchlorid (5) und CO ist nur in geringem Maße bei längeren Erhitzen von (1) unter Rückfluß beobachtbar^[2]. Der konzertierte Prozeß erweist sich bei linearem CO-Abgang als für den Grundzustand symmetrieverboten. Die thermische [4+2]-Cycloaddition von (1) an Anthracen und sein 9,10-Dimethyl-derivat führt in guten Ausbeuten zu den Cycloadduk-

ten (6) bzw. (7), die bei der Hydrolyse in die α -Diketone (8) bzw. (9) übergehen. (Zur dienophilen Reaktivität von (1) gegenüber 9,10-Dimethylanthracen vgl. ^[3].) Acyclische Diene wie Dimethyl-1,3-butadien ergeben wie 1,3-Cyclohexadien nur geringe Ausbeuten an den [4+2]-Cycloaddukten (10) bzw. (12); mit Cyclopentadien entsteht das Addukt (11) in 65–70% Ausbeute. Die Hydrolyse der verbrückten Addukte (11) und (12) führt wieder zu α -Diketonen (14) bzw. (15); die Hydrolyse von (10) liefert 3,4-Dimethylbrenzcatechin (13).

(1) addiert sich auch photosensibilisiert im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition an beliebige Olefine unter Bildung der Cyclobutan-Derivate (16), die durch Hydrolyse sofort in α -Hydroxycyclopropancarbonsäuren (17) übergehen^[1], 4]. Produkte (17), die sich von cyclischen Olefinen ableiten, reagieren durch Hydrolyse ihres Tosylats unter Ringerweiterung.

Überraschend cycloaddiert sich (1) photosensibilisiert auch an Benzol^[5] und Naphthalin^[6] zunächst unter Bildung von 1,2-Cycloaddukten, die sich nachfolgend unter 1,3-Verschiebung in Derivate umlagern, die den Addukten (6) entsprechen. (Naphthalin bildet *exo*- und *endo*-Addukte.) Bei der Hydrolyse erhält man die bisher unbekannten α -Diketone.

[GDCh-Ortsverband Leverkusen, am 6. Juni 1971] [VB 319]

[1] H.-D. Scharf, W. Droste u. R. Liebig, Angew. Chem. 80, 194 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 215 (1968).

[2] H.-D. Scharf, W. Pinske u. M.-H. Feilen, Chem. Ber., im Druck.

[3] H.-D. Scharf, W. Küsters u. J. Fleischhauer, Angew. Chem. 83, 335 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 356 (1971); Chem. Ber. 83, 143 (1971).

[4] H.-D. Scharf u. R. Klar, Liebigs Ann. Chem. 739, 166 (1970); G. Hesse u. P. Lechthin, Angew. Chem. 83, 143 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 133 (1971).

[5] H.-D. Scharf u. R. Klar, Tetrahedron Lett. 1971, 517.

[6] H.-D. Scharf u. J. Aretz, unveröffentlicht.

[*] Prof. Dr. H.-D. Scharf
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
St. Aachen, Templergraben 55