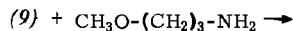
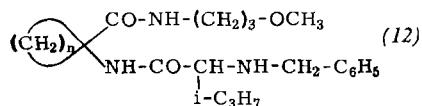


Schmelze statt und verläuft fast quantitativ. Sowohl die intramolekulare Acylierung von (9) zu (10) als auch die Acylierung des primären Amins (11) durch (9), die zu (12) führt, sind weitere Bestätigungen der für (9) angenommenen Struktur [(12), n=4, Fp=80–81 °C, (12), n=5, Fp=74–75 °C, beide aus Petroläther.] Mit tert.-Butylamin reagiert (9) in benzolischer Lösung auch nach längerem Sieden nicht. Hierfür kann sterische Hinderung verantwortlich sein.



(11)



Die Struktur von (12) konnte sowohl durch IR- und NMR-Daten als auch durch eine unabhängige Synthese bestätigt werden [Vierkomponenten-Kondensation aus N-Benzylvalin (als Ammoniumsalz^[5]), Cyclopentanon oder -hexanon und 1-Isocyano-3-methoxypropan].

Die bemerkenswerte Stabilität von (9) kann auf seine Spirostruktur zurückgeführt werden, denn analoge Azlactone ohne Spirostruktur, z. B. von α -Isocyano- α -methylpropionsäure, werden zwar gebildet (starke Bande bei 1810 cm^{-1}), zersetzen sich aber beim Versuch der Isolierung.

2'-(1-Benzylamino-isobutyl)-cyclohexanspiro-4'-oxazolin-5-on (9), n=5

Man löst 0.01 mol (6), n=5, in 30 ml 1N Natronlauge, unterschichtet die klare Lösung mit Chloroform und gibt 0.02 mol (2), R²=Benzyl, R³=Isopropyl zu. Das Gemisch wird gut geschüttelt und mit 2N Schwefelsäure neutralisiert. Die Chloroformphase wird abgetrennt, getrocknet und in Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird über Kieselgel (Merck, 0.05–0.2 mm) (Petroläther-Essigester 10:1) gereinigt.

Eingegangen am 31. Oktober 1972 [Z 745]

[1] G. Gokel, G. Lüdke u. I. Ugi in I. Ugi: Isonitrile Chemistry. Academic Press, New York 1971, S. 145, und dort zit. Lit.

[2] I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer u. K. Offermann, Angew. Chem. 77, 492 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 472 (1965); in W. Foerst: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1966, Bd. IV, S. 37.

[3] D. Marquarding, unveröffentlichte Arbeiten (1969).

[4] IR-Daten vgl. E. Schnabel, Liebigs Ann. Chem. 688, 238 (1965).

[5] I. Ugi u. C. Steinbrückner, Chem. Ber. 94, 2802 (1961).

Synthese von 8,8'-Biheptafulvenyl

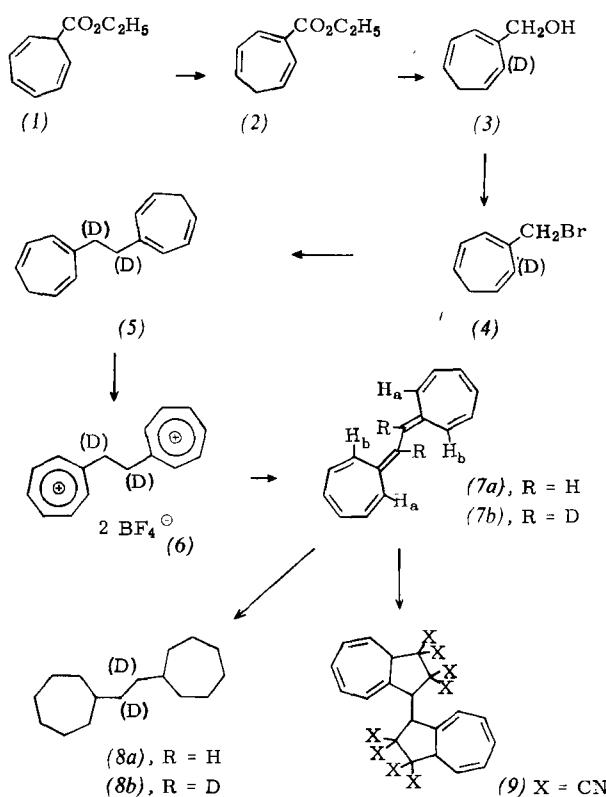
Von Shigeyasu Kuroda, Masaji Oda und Yoshio Kitahara^[*]

Wir erhielten 8,8'-Biheptafulvenyl (7a) auf folgendem Wege: Durch Erhitzen von 7-Cycloheptatriencarbonsäure-

[*] Dipl.-Chem. S. Kuroda, Dr. M. Oda und Prof. Dr. Y. Kitahara [**]
Department of Chemistry, Faculty of Science
Tohoku University, Sendai 980 (Japan)
Z. Zt. Department of Chemistry, Columbia University,
New York, N. Y. (USA)

[**] Korrespondenzautor

äthylester (1)^[1] (5 Std. in Xylool unter Rückfluß) entsteht das Produkt der 1,5-sigmatropen Wasserstoff-Verschiebung, der 3-Carbonsäureester (2) (verunreinigt mit ca. 5% 1-Ester). Die Reduktion von (2) mit LiAlH₄ ergibt in hoher Ausbeute den Alkohol (3) ($K_p=66$ –67 °C/1 Torr). Er läßt sich durch Umsetzung mit überschüssiger konzentrierter Bromwasserstoffsäure im Eisbad leicht in 63% Ausbeute in das Bromid (4) umwandeln ($K_p=69$ –72 °C/2 Torr). Bei Behandlung mit Magnesium in Äther kuppelt (4) in 85% Ausbeute zu 1,2-Di(3-cycloheptatrienyl)äthan (5) ($K_p=107$ –110 °C/0.2 Torr, m/e=210). Die Hydridabstraktion mit 2 Äquivalenten Triphenylmethyl-tetrafluoroborat in Dichlormethan ergibt in 60% Ausbeute das Salz (6) ($F_p=228$ –230 °C), dessen Struktur ¹H-NMR-spektroskopisch gesichert wurde [60 MHz, in CF₃COOH, TMS, $\delta=9.33$ (m) und 4.08 ppm (s), Verhältnis 3:1].



8,8'-Biheptafulvenyl (7a) wurde aus (6) leicht in 46% Ausbeute durch Abspaltung von Tetrafluoroborsäure mit Triäthylamin in Dichlormethan erhalten. Das Dideuterio-Derivat (7b) ließ sich analog – unter Verwendung von LiAlD₄ – darstellen. (7a) und (7b) können durch Chromatographie der konzentrierten Reaktionsmischung an einer kurzen Kieselgel-Säule isoliert werden. Festes (7a) und (7b) zersetzen sich an der Luft bei Raumtemperatur in einem Tag vollständig, sind jedoch in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung mäßig beständig und nach einem Tag noch unverändert.

(7a) kristallisiert bei 20 °C aus n-Hexan/Dichlormethan in rotbraunen Nadeln, $F_p=120$ –121 °C; m/e=206 (M⁺), 128, 115, 103, 91 und 78; IR(KBr): $\nu_{max}=3010$ s, 1573 st, 924 m, 878 m, 744 st und 720 cm⁻¹; UV(Cyclohexan): $\lambda_{max}=242$ (log ε=4.20), 412 (4.61) und 438 nm (4.54). Die intensive Absorption im Sichtbaren liegt bei etwa 65 nm größerer Wellenlänge als beim Heptafulvalen (7,7'-Bicycloheptafulvenyliden)^[2, 3].

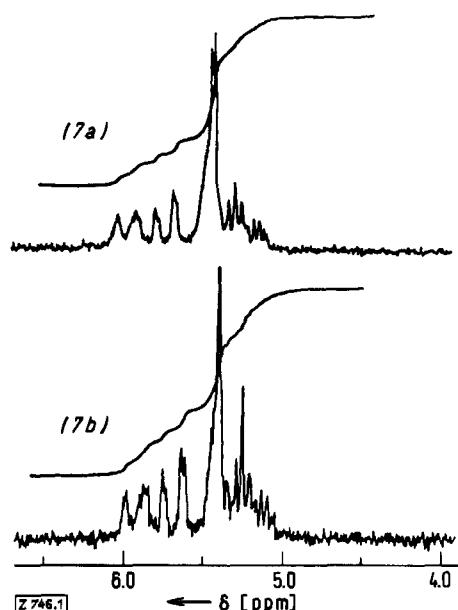


Abb. 1. 100-¹H-NMR-Spektrum (in CCl₄) von 8,8'-Biheptafulvenyl (7a) und 8,8'-Dideutero-8,8'-biheptafulvenyl (7b).

Die NMR-Signale der Ringsprotonen von (7a) (Abb. 1) bei δ ≈ 5.3 ppm liegen ähnlich wie beim 8-Vinylheptafulven (ca. 5.4)^[3]; Heptafulvalen absorbiert bei 5.91 ppm^[2, 3]. Bei

(7b) (Abb. 1) verschwindet das Signal bei δ = 5.39 ppm. Das strukturierte Dublett bei 5.95 und 5.70 ppm kann H_a bzw. H_b zugeordnet werden. H_a könnte durch die andere Heptafulvengruppe stärker entschirmt als H_b sein. Angesichts der starken sterischen Wechselwirkung der beiden Ringe in der cisoiden Form sollte (7) bei Raumtemperatur die transoide Form vorziehen.

Die vollständige Hydrierung von (7a) und (7b) an Platin-oxid-Katalysatoren gab (8a) (m/e = 222) bzw. (8b) (m/e = 224). (7a) reagiert in Dichlormethan bei Raumtemperatur leicht mit Tetracyanäthylen im Molverhältnis 1:2 zu einer blaßgelben Mischung von Cycloaddukten, die wir nicht trennen konnten. UV- (268 nm) und ¹H-NMR-Spektrum der Mischung (60 MHz, in CDCl₃, δ = 6.6 (m), 5.7 (m), 4.3 (m) und 3.2 (m) im Verhältnis 4:1:1:1) legen nahe, daß es sich um stereoisomere [8+2]-Cycloaddukte (9) handelt.

Eingegangen am 17. Oktober 1972 [Z 746]

[1] K. Conrow, J. Amer. Chem. Soc. 81, 5461 (1959).

[2] J. R. Mayer, Ph. D. Dissertation, Yale University; W. von E. Doering: Theoretical Organic Chemistry. The Kekulé Symposium. Butterworth, London 1959, S. 35.

[3] D. J. Bertelli, C. Golino u. D. L. Drever, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3329 (1964).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Biogene Makromoleküle des Arterien- und Knorpelgewebes

Von Eckhart Buddecke^[*]

Die Proteoglykane sind Baubestandteile der Zellen, der perizellulären Strukturen und des Extrazellulärraumes bindegewebiger Organe. Sie besitzen die chemische Struktur von Pflanzpolymeren, bei denen eine zentrale Protein- oder Polypeptidkette in kovalenter Bindung mit Polysaccharidseitenketten verknüpft ist. Als Polysaccharidkomponente von Proteoglykanen des Arterien- und Knorpelgewebes wurden Chondroitinsulfat (CS), Dermatan-sulfat (DS), Heparansulfat und Keratansulfat identifiziert.

Hyaliner Knorpel enthält bis zu 40% seines Trockengewebes an einem Proteoglykan, dessen Kohlenhydratanteil 84% beträgt und dessen Polysaccharidketten aus Chondroitinsulfat [(1-4) β GlcUA (1-3)GalNAc-4-sulfat]_n bestehen, die in β -glykosidischer Bindung über das Trisaccharid Galaktosyl-galaktosyl-xylosyl mit Serinresten des Proteins verbunden sind. Aus Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen wurde ein Molekulargewicht von 0.5·10⁶ bis 1.0·10⁶, die Molekulform eines gestreckten Knäuels, ein Streumassenradius von 1400 Å und ein effektives hydrodynamisches Volumen von 200–400 ml Wasser/g ermittelt.

Diese Daten wurden durch elektronenoptische Darstellung bestätigt. Sie zeigt eine ellipsoide Molekülform mit einem zentralen Proteinfilament von 1800–2000 Å Länge und 22 Seitenketten einer Länge von 520 Å.

In einem hybriden Proteoglykan des Arteriengewebes sind CS und DS Bausteine des gleichen Makromoleküls und z. T. als copolymeres Polysaccharidketten vorhanden. Die copolymeren Struktur der Polysaccharidketten wurde durch Isolierung eines Tetrasaccharids der Struktur GlcUA-GalNAc-sulfat-IdUA-GalNAc-sulfat bewiesen. Bei in-vitro-Inkubation von Arteriengewebe in Gegenwart von ³⁵S-Sulfat bzw. ¹⁴C-Glucose wird ³⁵S bzw. ¹⁴C über mindestens 6 Std. mit konstanter Geschwindigkeit in die Polysaccharidketten der Proteoglykane inkorporiert; dabei ist jedoch die spezifische Radioaktivität der Estersulfat- bzw. Iduronsäuregruppen des DS etwa 2- bis 3mal höher als diejenige der Estersulfat- bzw. Glucuronsäuregruppen des CS.

Die chemische und metabolische Heterogenität der Polysaccharidketten im hybriden CS – DS-Protein des Arteriengewebes erklärt sich aus der Tatsache, daß die Biosynthese der Kohlenhydrate keiner direkten genetischen Codierung unterliegt, sondern indirekt durch Spezifität und Aktivität der Glykosyl-Transferasen, durch das Substratangebot sowie durch Kompartimentierung der Pools für die Synthesevorstufen gesteuert wird. Die Stoffwechselheterogenität der copolymeren DS – DS-Ketten ist mit der bisherigen

[*] Prof. Dr. E. Buddecke
Institut für Physiologische Chemie der Universität
44 Münster, Waldeyerstraße 15