

Some Infrared Absorption Data

Compound	$> \text{N}-\text{H}^1$	$-\text{N}_3^2$	$> \text{C}=\text{O}^3$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCON}_3$	3292	2162	1684
II, $R = \text{CH}_3$	3303, 3066	—	—
II, $R = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$. .	3190, 3126	—	1475 ³
IIIC	3417, 3175	—	1514 ³
IIIC	—	2147	1616 ⁴ 1476 ⁴

¹ Chap. 12, BELLAMY²; ² Chap. 15, BELLAMY²; ³ See Chap. 22, BELLAMY²; ⁴ Benzothiazole assignment, BELLAMY², p. 228.

non-intervention of IIIC appears further support for the thiatriazole formulation of IIB. The mechanism for the transformation of IIB into IIIA can now be written as: first IIB, or its aryl congeners, oxidizes some hydrochloric acid to chlorine and is itself reduced to an arylthiourea (compare the isolation of IV, above); then this chlorine preferentially oxidizes IIB to an intermediate such as VI, which rearranges to IIIA. In the oxidation of IIB, the bond changes a and (b + c) in V must be simultaneous. When an extraneous oxidizing agent such as manganese dioxide was added to supplement the above sequence it resulted in complex reactions. Thus, when added in small amount to a boiling acid solution of IIB, it eliminated the formation of any sulphur during the acidolysis and not only resulted in a diminished yield (8%) of IIIA but also involved the formation of a yellow intractable resin. When manganese dioxide was added in large excess during the acidolysis of IIB no IIIA resulted. Instead 2-amino-6-chlorobenzothiazole (IIID) was isolated, again with a considerable quantity of resinous material.

FRANCIS L. SCOTT

Department of Chemistry, University of California, Los Angeles, February 6, 1957.

Zusammenfassung

Die IR.-Spektren der sogenannten Thiocarbamylazide lassen mit Wahrscheinlichkeit auf Thiatriazole schliessen. Der Mechanismus der Umlagerung zu substituierten Thiazolen wurde aufgeklärt.

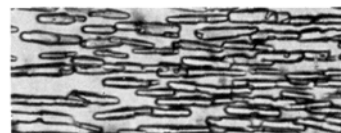
Orientierte Aufwachsungen auf hochpolymeren organischen Stoffen

RICHARDS¹ konnte zeigen, dass Paraffinwachs auf Polyäthylen und Polyäthylensebacat orientiert aufzuwachsen vermag, nicht hingegen auf Guttapercha, Kautschuk, Polyäthylenterephthalat, Polyhexamethylen-adipinamid und Polyhexamethylen-sebacinamid. Zu diesem unterschiedlichen Verhalten der hochpolymeren organischen Stoffe weist RICHARDS darauf hin, dass Polyäthylen und Polyäthylensebacat im Gegensatz zu den anderen für die Verwachsungsversuche herangezogenen hochpolymeren Stoffe sowohl in der Gestalt der Moleküle als auch in der Anordnung der Moleküle in der

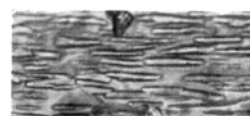
Elementarzelle sehr nahe mit Paraffinwachs übereinstimmen.

Damit erhebt sich allgemein die Frage, wie weit sich die Toleranz hinsichtlich Form und Lage der Moleküle der Verwachsungspartner bei der orientierten Verwachsung auf organischen Hochpolymeren erstreckt.

Als Beitrag zur Klärung dieser Frage wurden Aufwachsungsversuche mit Verbindungen der aromatischen Reihe auf hochpolymeren Stoffen der aliphatischen Reihe, das heisst also zwischen niedermolekularen und hochmolekularen Stoffen von durchgreifend verschiedener Molekülgestalt durchgeführt.



a



b

Orientierte Aufwachsung von Pentachlorphenol auf a) einer Folie von Polyhexamethylen-adipinamid (Nylon 6,6), b) auf einer Chitinsehne
→ Streckrichtung der Folie bzw. Faserrichtung der Sehne.

Es zeigte sich, dass Pentachlorphenol durch Aufdampfen auf eine kaltgestreckte Polyäthylenfolie leicht zur Orientierung zu bringen ist; die nadelförmigen Kristalle des Pentachlorphenols wachsen mit der Nadel längsachse annähernd parallel der Streckrichtung der Polyäthylenfolie auf. Pentachlorphenol, Pentabromphenol, Pentachloranilin und Anthrachinon lassen sich durch Aufdampfen auf kaltgestreckte Folien von Polyhexamethylen-adipinamid (Nylon 6,6) ebenfalls gut zur Orientierung bringen, und zwar verwachsen Pentachlorphenol (Abb. 1a) und Pentachloranilin in nadelförmigen Kristallen mit den Nadellängsachsen annähernd parallel der Streckrichtung des Filmes und die Nadeln des Pentabromphenols und Anthrachinons ausser in der gleichen Weise auch annähernd senkrecht zur Streckrichtung.

In diesem Zusammenhang sei auch die orientierte Aufwachsung von Pentachlorphenol auf den Chitinseihen von Arthropoden mit den Nadellängsachsen annähernd parallel der Faserrichtung des Chitins erwähnt (Abb. 1b). Damit zeichnet sich die Möglichkeit ab, die Oberflächen natürlicher Objekte hochpolymerer organischer Natur auch in kleinstem mikroskopischem Bereich auf Orientierung zu untersuchen. Weitere Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Durch die Eigendoppelbrechung der Trägerfilme wird die polarisationsmikroskopische Aufklärung der verwachsenden Netzebenen sehr erschwert. Die vollständigen Verwachsungsgesetze konnten daher bis jetzt noch nicht ermittelt werden. Auf Grund eindimensionaler Strukturanalogie erscheinen bereits befriedigend erklärt die Aufwachsungen von Pentachlorphenol (stabil) mit der Nadelachse $b // c$ Polyäthylen (Faserachse) mit $b = 4,97 \text{ \AA}$ und $2c = 6,06 \text{ \AA}$; ebenso Pentachlorphenol

¹ R. B. RICHARDS, J. Polymer Sci. 6, 397 (1951). Vgl. auch J. WILLEMS und I. WILLEMS, Nature, Lond. 178, 429 (1956).

² C. W. BUNN, Trans. Faraday Soc. 35, 482 (1939).

(stabil) $b // b$ Chitin (Faserachse) mit $2 \times b$ Pentachlorphenol = 9,94 Å und b Chitin = 10,46 Å³. Für die beschriebenen Verwachsungen auf Nylon 6,6 sind die Übereinstimmungen der korrespondierenden Gitterperioden bedeutend weniger befriedigend, zum Beispiel ergibt sich für Pentachlorphenol (instabil) mit der Nadelachse $b // c$ Nylon 6,6 (Faserachse) mit $4b = 4 \cdot 3,84 \text{ Å} = 15,36 \text{ Å}$ und $c = 17,20 \text{ Å}$ eine Abweichung von 10,8% bei tetramerem b .

J. WILLEMS

Krefeld, Tiergartenstrasse 21, den 25. Januar 1957.

Summary

Orientated overgrowth on organic high-polymers is as yet only known for organic crystals of which the molecules are closely similar in shape to the molecules of the high-polymer substrate.

The present investigation reports the orientated overgrowth on organic high-polymers by crystals of organic molecules thoroughly unlike in shape compared with the molecules of the substrate.

Orientated overgrowth of organic crystals on tendons of arthropodes is especially emphasized.

³ K. H. MEYER und G. W. PANKOW, *Helv. chim. Acta* 18, 589 (1935).

⁴ C. W. BUNN und E. V. GARNER, *Proc. Roy. Soc. (London)* (A) 189, 39 (1947).

Triterpenes of *Alstonia scholaris* (Dita-Bark)

Recently, dita-bark was found to contain a product which after several crystallisations from alcohol and ether had a constant m.p. 160°. Repeated chromatography of this over alumina, using petroleum ether (40–60°) as eluent, in the last stage using a very long column, yielded two crystalline products—(A) and (B). Product (A) had 224–225°, $[\alpha]_D^{25} + 80^\circ$ (CHCl₃), molecular formula C₃₂H₅₂O₂ with one acetoxy group and no active hydrogen. On hydrolysis with methanolic potassium hydroxide, it gave a product m.p. 184°, identical with α -amyrin. Product (B) had m.p. 215–216°, $[\alpha]_D^{25} + 40^\circ$ (CHCl₃), molecular formula C₃₂H₅₂O₂ with one acetoxy group and no active hydrogen, mixed m.p. with product (A) 175–177°. On hydrolysis with methanolic potassium hydroxide, it gave a product m.p. 212–213°, identical with lupeol.

It is thus clear that dita-bark contains α -amyrin and lupeol as the acetates. It is of interest to note that it is better to isolate such products without hydrolysis as otherwise it becomes difficult to find out whether the triterpenes occur in the plant in the free state or as acetate or other similar derivative. Also, according to our experience, fractional crystallisation is of very little help for separation of the constituents in such cases, and this may explain the difficulties experienced by previous workers¹ in proper purification and separation of the constituents.

Mrs. D. CHAKRAVARTI,
R. N. CHAKRAVARTI*, and
Miss R. GHOSE

Departments of Chemistry, Bethune College and School of Tropical Medicine*, Calcutta (India), December 19, 1956.

¹ J. JOBST and O. HESSE, *Liebigs Ann. Chem.* 178, 49 (1875). – A. I. ULTEE, *Chem. Weekblad* 11, 456 (1914).

Résumé

Le triterpène majeur de l'écorce d'*Alstonia scholaris* est identifié comme acétate d' α -amyrine et acétate de lupeol.

Hemmung der Azetylierungsfunktion des Coenzym A

Die von COTTET, REDEL *et al.*¹ erstmalig beschriebene blutcholesterin-senkende Wirkung bestimmter Phenyl-alkyl-essigsäuren soll nach Ansicht dieser Autoren auf einer Hemmung der Aktivierung der Essigsäure durch Coenzym A beruhen, womit auch die endogene Synthese des Cholesterins eine Blockierung erleiden würde. ROSSI und SANGUINETTI² zeigten später, dass Phenyl-äthyl-essigsäure eine nicht kompetitive Hemmung der enzymatischen Azetylierung von Sulfanilamid oder Hydroxylamin *in vitro* hervorruft, die durch Coenzym A wieder aufgehoben wird. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten auch MILHAUD und AUBERT³ in Versuchen mit Phenyl-äthyl-essigsäure (α -Phenylbuttersäure) und Phenyl-propyl-essigsäure (α -Phenylvaleriansäure).

GARRATINI *et al.*⁴ konnten dann zeigen, dass die von CAVALLINI und MASSARINI⁵ dargestellte α -p-Biphenylbuttersäure die durch Coenzym A katalysierten *in vitro*-Azetylierungen viel stärker hemmt als Phenyl-äthyl-essigsäure und Phenyl-propyl-essigsäure. Auch im Tierexperiment (durch Triton hervorgerufene Hypercholesterinämie⁶) und in klinischen Untersuchungen an hypercholesterinämischen Patienten⁷ soll sich die neue Säure zur Senkung des Cholesterin-Blutspiegels gut bewährt haben.

Uns interessiert zunächst die Frage, in welchem Masse die Hemmung von *in vitro*-Azetylierungen durch Phenyl-alkyl-essigsäuren als spezifisch für diese Substanzklasse betrachtet werden kann. In Coenzym A-abhängigen enzymatischen Azetylierungssystemen, die Taubenleberextrakte als Ferment enthielten, wurde eine grössere Anzahl von Verbindungen auf ihre Hemmwirkung geprüft. Die Ergebnisse einiger dieser Versuche sind in Tabelle Ia und b wiedergegeben.

Die Versuchsserien a und b unterscheiden sich nicht nur durch das Azetylierungssubstrat (a Sulfanilamid und b p-Aminoazobenzol) sondern auch durch die angewandte Konzentration von Natriumazetat und Coenzym A. Daher sind die durch die verschiedenen Zusätze erzeugten Hemmungen der Azetylierung in den beiden Versuchsserien nicht die gleichen, aber ihre Reihenfolge ist grössenordnungsmässig nicht sehr unterschiedlich.

Die Tabelle zeigt, dass enzymatische Azetylierungen in Gegenwart von Coenzym A keineswegs nur durch Phenyl-alkyl-essigsäuren in spezifischer Weise gehemmt werden. Es gibt zahlreiche andere Verbindungen, meist mindestens 2 Phenylreste bzw. Benzolkern und eine Carboxyl- oder phenolische Hydroxylgruppe enthal-

¹ J. COTTET und J. REDEL, *C. r. Acad. Sci.* 236, 2553 (1953). – J. COTTET, A. MATHIVAT und J. REDEL, *Pr. méd.* 62, 939 (1954).

² C. A. ROSSI und F. SANGUINETTI, *Giorn. Bioch.* 4, 210, 385 (1955); ref. in: *Chem. Abstr.* 50, 7912 i, 11812 f (1956).

³ G. MILHAUD und J. P. AUBERT, *Exper.* 12, 99 (1956).

⁴ S. GARRATINI *et al.* *Boll. Soc. ital. Biol. sper.* 31, 1653 (1955).

⁵ G. CAVALLINI und E. MASSARINI, *Farmaco*, ed. sc. 11, 167 (1956).

⁶ S. GARRATINI, C. MORPURGO und N. PASSERINI, *Exper.* 12, 317 (1956).

⁷ G. ANNONI, *Farmaco*, ed. sc. 11, 214 (1956).