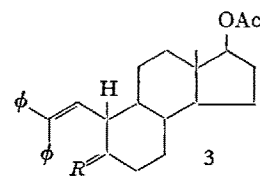
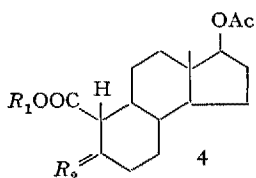
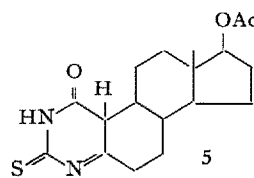
a $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{O}$ b $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array}$ a $R = \text{O}$ b $R = \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array}$ a $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array}$ b $R = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{O}$ 

ethylene glycol was readily converted to ketal 3b; m.p. 117–120°; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 250 m μ (ϵ 16500); $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 1735, 1600, 1495, 1250, 1040 cm^{-1} . Found: C, 79.19; H, 7.88. (Calcd. for $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_4$: C, 78.98; H, 7.87.) The diphenylene ketal 3b was cleaved by ruthenium tetroxide-sodium periodate⁴ to the β -ethylenedioxy-acid 4a; m.p. 201–207° (dec.); $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 1755, 1735, 1720, 1245, 1050 cm^{-1} . Found: C, 64.86; H, 7.86. (Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_6$: C, 64.75; H, 8.01.) Methylation of 4a with diazomethane and subsequent regeneration of the C-5 ketone with hydrochloric acid gave the β -ketoester 4b; m.p. 152–155°; $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 1735, 1700, 1260, 1250 cm^{-1} . Found: C, 67.28; H, 8.16. (Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_5$: C, 67.06; H, 8.13.)

Fusion of β -ketoester 4b with thiourea gave rise to 17 β -acetoxy-2,4-diazaestr-4-en-1-one-3-thione (5); m.p. above 300°; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 219 m μ (ϵ 12000), 280 m μ (ϵ 21000); $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3100, 1730, 1670, 1615, 1565, 1235 cm^{-1} . Found: C, 62.18; H, 6.85. (Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: C, 62.05; H, 6.94.)

The synthesis of derivatives and other pyrimidine steroids is in progress.

Zusammenfassung. Die erste Synthese eines Steroid-Analogen, in welchem Ring A zu einem Pyrimidin umgewandelt wurde, wird beschrieben. Die wichtigste Zwischenstufe 4b wurde durch Abbau von 19-nor-Testosteron gewonnen. Kondensation von 4b mit Thioharnstoff führte zu 17 β -Acetoxy-2,4-diazaestr-4-en-1-on-3-thion (5).

E. CASPI⁵ and D. M. PIATAK

Worcester Foundation for Experimental Biology,
Shrewsbury (Massachusetts, U.S.A.), June 14, 1963.

⁴ F. M. DEAN and J. C. KNIGHT, J. chem. Soc. 1959, 4745. – S. SAREL and Y. YANUKA, J. org. Chem. 24, 2018 (1959). – L. M. BERKOWITZ and P. N. RYLANDER, J. Amer. chem. Soc. 80, 6682 (1958).

⁵ Recipient of Public Health Service Research Career Program Award CA-K3-16614 from the National Cancer Institute.

Zur polarographischen Untersuchung von Peroxiden und oxydierten Fetten

Die Polarogramme oxydierter Fette und Fettsäurederivate zeigen in dem bisher meist verwendeten Grund-elektrolyten 0,3 m-LiCl in Methanol/Benzol (1:1)¹ bis zu drei oder vier Stufen^{1–4}. Die vierte Stufe bei etwa –1,6 V (gegen Boden-Hg), die erst in späteren Oxydationsstadien auftritt, wird Carbonylverbindungen zugeordnet^{2,4}. Die anderen Stufen entstehen bei Anwesenheit von Peroxiden: Die Potentiale bei etwa –0,7 und –1,1 V (gegen Boden-Hg) entsprechen – wie an Reinsubstanzen gezeigt wurde^{5,6} – Hydroperoxiden, z.T. auch Peroxiestern⁵. Die Natur der ersten Stufe A bei 0 bis –0,2 V, die aus den beiden voneinander abhängigen Komponenten A₁ und A₂ besteht, ist noch ungeklärt. Nach KUTA und QUACKENBUSH⁵ werden in diesem Bereich Diacylperoxide und Persäuren reduziert. Figur 1 zeigt Stufe A in autoxydiertem und bestrahltem Fett.

Zur Aufklärung der Stufe A wurden Untersuchungen mit einem Kathodenstrahlpolarographen ('single sweep method') durchgeführt und die Lösungen genau 5 min nach Durchleiten von N₂ gemessen. Diese Versuche haben folgendes ergeben:

Die Grösse der Spitzenströme A₁ und A₂, sowie das Verhältnis A₂/A₁ wachsen bei Dibenzoylperoxid (Figur 2)

¹ W. R. LEWIS, F. W. QUACKENBUSH und T. DE VRIES, Analytical Chem. 21, 762 (1949). – J. Amer. Oil Chem. Soc. 26, 53 (1949).

² S. S. KALBAG, K. A. NARAYAN, S. S. CHANG und F. A. KUMMEROW, J. Amer. Oil Chem. Soc. 32, 271 (1955).

³ E. J. KUTA und F. W. QUACKENBUSH, J. Amer. Oil Chem. Soc. 37, 148 (1960).

⁴ E. J. KUTA, Diss. Purdue University, Ann Arbor (Mich.) (1957).

⁵ E. J. KUTA und F. W. QUACKENBUSH, Analytical Chem. 32, 1069 (1960).

⁶ C. O. WILLITS, C. RICCIUTI, H. B. KNIGHT und D. SWERN, Analytical Chem. 24, 785 (1952).

linear mit der Konzentration, wenn das Startpotential und die Zeit genau eingehalten werden. Die Werte von A_1 streuen stärker als die von A_2 . Bei Zugabe von Quecksilbersalzen zum Peroxid vergrössern sich A_1 und A_2 unter Beibehaltung der Form des Polarogramms und ohne Verlagerung ihrer Reduktionspotentiale (Figur 3d). Schütteln der Peroxidlösungen mit metallischem Quecksilber ergibt trotz starker Niederschlagsbildung den gleichen Spitzenstrom wie vorher.

Sowohl Hg^{2+} - als auch Hg^+ -Ionen liefern in diesem Potentialbereich auch ohne Peroxide Polarogramme, die dem des Dibenzoylperoxids sehr ähnlich sind (Figur

3a–c). Dabei ändert sich das Verhältnis A_2/A_1 von Hg^{2+} - oder Hg^+ -Lösungen wie bei Dibenzoylperoxid linear mit der Konzentration c. Die Steigung der Geraden $A_2 = f(c)$ (die Kurve ergibt erst bei Konzentrationen c höher als 0,5 mMol/l eine Gerade) ist für Dibenzoylperoxid- und Hg^{2+} -Lösungen gleich und beträgt im vorliegenden Fall 153 $\mu A/(mMol/l)$; für Hg^+ -Lösungen ist sie weniger als halb so gross (67 $\mu A/(mMol/l)$).

Ein Zusatz von LiCl zu einem $LiNO_3$ -Grundelektrolyten bewirkt die Ausbildung eines Peaks (Figur 4b), der in seiner Schärfe dem anorganischer Ionen vergleichbar ist. Dibenzoylperoxid zeigt in $LiNO_3$ -Methanol-Benzollösung ein Polarogramm, bei dem A_2 weiter im Negativen liegt (Figur 4c). Nach Zusatz von Cl-Ionen (Figur 4d) ist A_2 zur positiven Spannung hin verschoben und es wird ein ähnliches Diagramm wie in den Figuren 1 und 2 erhalten.

Aus diesen Versuchsergebnissen werden folgende Schlussfolgerungen gezogen: Das Elektrodenmaterial selbst ist für das Maximum A verantwortlich. Mit hoher Wahrscheinlichkeit werden dort die gebildeten oder auch zugesetzten Hg-Ionen reduziert. Bestimmte Peroxide bzw. oxydierte Fette begünstigen die Oxydation des Quecksilbers der Tropfenelektrode zu Hg-Ionen. Dadurch wird die Höhe des Diffusionsstroms von der Peroxidkonzentration abhängig. Durch Anwesenheit von Chlorionen kann bekanntlich das Oxydationspotential des Quecksilbers in das 0-Volt-Gebiet verlagert werden.

Ähnliche Stufen wie die besprochenen können auch beim klassischen Polarographen bei Mittelung über mehrere Tropfen beobachtet werden. Die Arbeitsweise des Kathodenstrahlpolarographen begünstigt die beschriebenen Erscheinungen, da dem Peroxid eine relativ lange Zeit (ca. 5 sec) zur Oxydation des Hg zur Verfügung steht. Zu Beginn des ca. 2 sec dauernden negativen Spannungsabfalls werden die gebildeten Hg-Ionen quantitativ reduziert.

Summary. The origin of the polarographic peak between 0 and -0.2 V caused by oxidized fats and by different peroxides, especially diacyl peroxides dissolved in LiCl in methanol/benzene, has been investigated with a cathode ray polarograph. This peak is caused by a reduction of Hg-ions. Certain peroxides favour the oxidation of the Hg-metal of the electrode to Hg-ions; thereby the diffusion current is proportional to the peroxide concentration. An addition of Hg-ions to the peroxide solution increases the peak height. Hg^{2+} - and Hg^+ -solutions without peroxide yield a similar peak.

R. MAACK und H. LÜCK

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München (Deutschland), 8. April 1963.

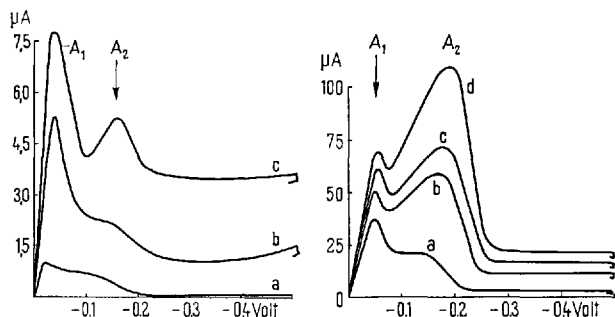


Fig. 1

Fig. 2

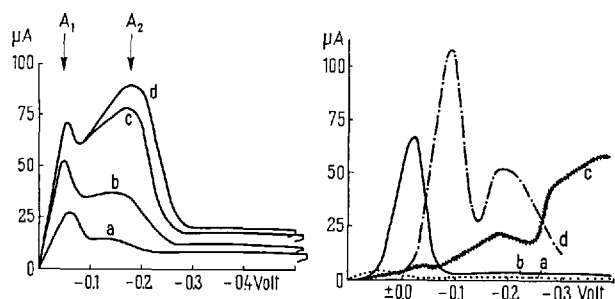


Fig. 3

Fig. 4

Polarogramme von oxydiertem Schweineschmalz und von Dibenzoylperoxid (DBP) (Kathodenstrahlpolarograph). 1. (a) Reiner Grundelektrolyt (0,3 m-LiCl in Methanol/Benzol (1:1)). (b) Autoxydiertes Schweineschmalz (9,66 g/l, Peroxidgehalt 31 mMol aktiver Sauerstoff pro kg) in (a). (c) γ -bestrahltes Schweineschmalz (15,5 g/l, 10^7 rad, Peroxidgehalt 100 mMol aktiver Sauerstoff pro kg) in (a). 2. DBP in 1 m-LiCl in Methanol/Benzol (1,2:1). (a) 0,32; (b) 0,68; (c) 0,73; (d) 0,93 mMol/l. 3. Hg^{2+} -Ionen in 1 m-LiCl in Methanol/Benzol (1,2:1). (a) 0,29; (b) 0,58; (c) 0,86 mMol/l; (d) 0,19 mMol Hg^{2+} + 0,67 mMol DBP/l. 4. (a) Grundelektrolyt (0,5 m- $LiNO_3$ in Methanol/Benzol (1,7:1)). (b) 0,014 m-LiCl in (a). (c) 0,68 mMol DBP/l in (a). (d) 0,64 mMol DBP/l + 0,014 m-LiCl in (a).

The Structure of the *Aspidosperma* Alkaloid Compactinervine^{1,2}

Our systematic studies³ of the alkaloids of the genus *Aspidosperma* have led to a remarkable variety of structural types of indole and dihydroindole alkaloids. Although occurring in related genera of the Apocynaceae, alkaloids⁴ with the chromophore I have not as yet been encountered among *Aspidosperma* species. We should now like to report the first isolation of such a type of alkaloid, compactinervine, from the bark (absent in leaves) of *Aspidosperma compactinervium* Kuhlmann.⁵

Compactinervine could be obtained only in solvated form (m.p. $110-120^\circ$ with decomposition at $235-245^\circ$) and we were unable to obtain satisfactory analyses. Its empirical formula $C_{20}H_{24}N_2O_4$ (356.4) was established by mass spectrometric molecular weight determination⁶ and by elementary analysis and mass spectrometry of its transformation products. The presence of the chromophore I was indicated by the characteristic⁴ ultraviolet (λ_{max}^{EtOH} 237, 297, 331 m μ , log ϵ 3.97, 3.95, 4.15) and infrared ($\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 2.87, 2.97, 6.04, 6.30 μ) spectra, the high rotation ($[\alpha]_D^{pyridine} -640^\circ$) and negative O.R.D. Cotton ef-