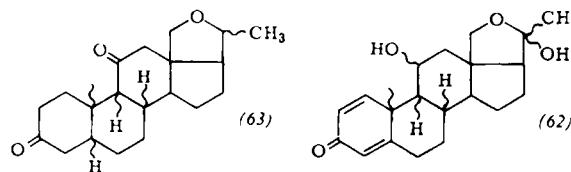


gen der UV-Absorption (247,5 m μ), der IR-Banden und einiger Farbreaktionen ist das Vorliegen einer $\Delta^{1,4}$ -Dien-3-on-Gruppierung anzunehmen; außerdem muß mindestens eine OH-Gruppe vorhanden sein. Die chemischen Eigenschaften ergeben weiterhin eine Cyclohalbacetal-Gruppierung. Bei der katalytischen Hydrierung mit Adams-Katalysator werden vier Mole Wasserstoff aufgenommen; die Nachoxydation führt zu einem Diketon $C_{21}H_{30}O_3$ (63), das keine OH-Gruppe mehr enthält und leicht ein Monoxim gibt. Die Konstitution von (63) ergibt sich aus dem NMR-Spektrum:



Holadysone (62) ist demnach eines der möglichen Stereoisomeren des $\Delta^{1,4}$ -Pregnadien-11,18-diol-3,20-dion-hemiketals ($18 \rightarrow 20$). Die Massenspektren von (62) und (63) geben eine unabhängige Bestätigung der angenommenen Strukturen. Der von üblichen $\Delta^{1,4}$ -Dien-3-on-Verbindungen abweichende positive Circulardichroismus von (62) kann auf dem Einfluß der Cyclohalbacetal-Gruppierung und einer 11α -OH-Gruppe oder auf anomaler Stereochemie an C-8, C-9 und/oder C-10 beruhen.

Aufbau und Verknüpfung der Zucker in den Saponinen von Digitalis purpurea L.

R. Tschesche und Günter Wulff, Bonn

Aus den Samen von *Digitalis purpurea L.* wurden vier Cholesterin-fällbare Saponine isoliert. Neben den schon bekannten Saponinen Digitonin und Gintonin konnten Desglucodigitonin und Digalonin [35] erhalten werden. Digitonin lieferte nach der Methylierung und Spaltung 2,3,4,6-Tetramethyl-D-glucose, 2,3,4-Trimethyl-D-xylose, 2,3,6- und 2,4,6-Trimethyl-D-galaktose sowie 4,6-Dimethyl-D-glucose. Durch partielle Säurehydrolyse der Zuckerkette wurden Lycobiose, Solabiose und in geringer Menge β -D-Galaktopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-D-glucopyranose erhalten. Der Abbau mit HBr/Eisessig ergab neben Disacchariden die erstmalig isolierten kristallinen Oligosaccharide Digitotetrose und Digitotriose B mit den Strukturen Gluc $\overset{1 \rightarrow 3}{\underset{\beta}{\text{Gal}}} \overset{1 \rightarrow 2}{\underset{\beta}{\text{Gluc}}} \overset{1 \rightarrow 4}{\underset{\beta}{\text{Gal}}} <$ und Gal $\overset{1 \rightarrow 2}{\underset{\beta}{\text{Gluc}}} \overset{1 \rightarrow 4}{\underset{\beta}{\text{Gal}}} <$. Demnach hat das Digitonin die Struktur eines $3[\beta\text{-D-Glucopyranosyl}(1 \rightarrow 2\text{Gluc.III})-\beta\text{-D-galaktopyranosyl}(1 \rightarrow 3\text{Gluc.III})-\beta\text{-D-glucopyranosyl}(1 \rightarrow 4\text{Galakt.IV})-\beta\text{-D-galaktopyranosyl}(IV)]$ $5\alpha,20\beta\text{-Digitog.}]$ $5\alpha,20\beta\text{-spirostantriols (2 α ,3 β ,15 β)}$ [36].

Digalonin enthält die gleichen Zucker, während Gintonin und Desglucodigitonin je eine D-Glucose weniger aufweisen. In der Mutterlauge der Cholesterinfällung befinden sich noch weitere Saponine, die die gleichen Genine, doch offenbar mehr Zucker enthalten.

Reaktion von Bor-Verbindungen mit Metallchelaten und Chelatbildnern

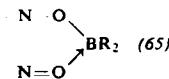
F. Umland und D. Thierig, Hannover

Bor-Verbindungen $M^+[BR_4]^-$, BR_3 und R_2BOH ($R =$ Aryl, Alkyl, -O-Aryl, -O-Alkyl, Halogen oder H) lassen sich mit Verbindungen umsetzen, die intramolekulare Wasserstoffbrücken tragen oder bilden können. Dabei tritt an die Stelle

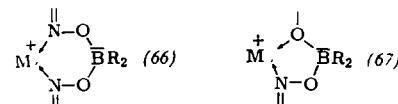
[35] R. Tschesche u. G. Wulff, Chem. Ber. 94, 2019 (1961).

[36] R. Tschesche u. G. Wulff, Tetrahedron 19, 621 (1963).

des Protons der Wasserstoffbrückenbindung eine R_2B -Gruppe, z. B. bei der Reaktion von Diphenylborinsäure mit HF_2^- -Ionen unter Bildung von $[F_2BR_2]^-$, das als Ammoniumsalz aus konz. NH_4HF_2 -Lösung gefällt werden kann. Es konnten kohlenstoff-freie Chelatringe des Typs (65), z. B. mit Kupferron, und solche mit der BH_2 -Gruppe, z. B. mit 8-Hydroxychinolin, hergestellt werden.



Metallchelate mit intramolekularen H-Brücken vom Typ der Bis-(dimethylglyoximato)- [37] oder Bis-(salicylaldoximato)-metallverbindungen bilden 6- oder 5-gliedrige kohlenstoff-freie borhaltige Metallichelatringe der Typen (66) und (67).



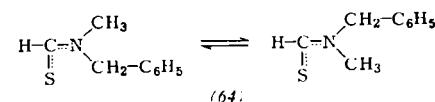
Diese Verbindungen, insbesondere solche mit $R =$ Phenyl, sind außerordentlich stabil. Sie ermöglichen sehr empfindliche indirekte Spurenbestimmungen von Cu, Ni, Co, Fe und Pd, die sich auch in Nanogramm-Mengen noch quantitativ erfassen lassen [38].

Untersuchungen an Thioformamiden

W. Walter, Hamburg

Durch Umsetzung von Chloroform mit primären und sekundären Aminen und NaSH werden N-substituierte Thioformamide erhalten. N-Methyl-N-benzylthioformamid (64) tritt in zwei Modifikationen auf, die ineinander umgewandelt werden können, und von denen die eine rein dargestellt werden konnte.

Aus IR- und NMR-Spektren wird auf eine cis-trans-Isomerie geschlossen.



Damit sind erstmalig bei einem offenkettigen Thioamid beide cis-trans-Isomeren getrennt erhalten worden.

Neue Reaktionen des Bis-[1,3-diphenyl-imidazolidinylidens-(2)]

H.-W. Wanzlick, H. Ahrens, B. König und M. Riccius, Berlin

Das Dimere des 1,3-Diphenyl-imidazolidinylidens-(2) (68) dient als Carbenquelle [39]. Der Umsatz mit CH-aciden Verbindungen führt zu Imidazolidin-Derivaten, die (als potentielle Aldehyde) z.T. präparativ interessant sind. So hat sich z. B. ein Zugang zur bislang unbekannten Klasse der β -Sulfon-aldehyde ergeben. Die Reaktionsbereitschaft des Partners wächst mit steigender Protonenbeweglichkeit. Acetanhydrid reagiert auch als CH-acide Verbindung; die Hydrolyse des Primärproduktes liefert 1,3-Diphenyl-2-methylimidazolidin und monoacetyliertes Dianilino-äthan. Mit Schwefel erhält man bereits bei Raumtemperatur das Thioharnstoff-Derivat von (68). Diazoverbindungen reagieren mit (68) nicht wie mit Dichlorcarben unter Stickstoffabspaltung [40], sondern unter Ketazinbildung. Mit Carbonsäurechlori-

[37] F. Umland u. D. Thierig, Angew. Chem. 74, 388 (1962); G. N. Schrauzer, Chem. Ber. 95, 1438 (1962).

[38] G. S. Spicer u. I. D. H. Strickland, Analytica chim. Acta 18, 231 (1958).

[39] Vgl. H.-W. Wanzlick, Angew. Chem. 74, 129 (1962).

[40] H. Reimlinger, Angew. Chem. 74, 153 (1962).