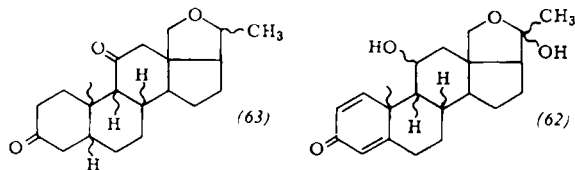


gen der UV-Absorption (247,5 m μ), der IR-Banden und einiger Farbreaktionen ist das Vorliegen einer $\Delta^{1,4}$ -Dien-3-on-Gruppierung anzunehmen; außerdem muß mindestens eine OH-Gruppe vorhanden sein. Die chemischen Eigenschaften ergeben weiterhin eine Cyclohalbacetal-Gruppierung. Bei der katalytischen 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:



Holadyson (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 Circular dichroismus 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 Gitonin konnten Desglucodigitonin und Digalolin [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 $\text{Gluc} \xrightarrow[1 \rightarrow 3]{\beta} \text{Gal} \xrightarrow[1 \rightarrow 2]{\beta} \text{Gluc} \xrightarrow[1 \rightarrow 4]{\beta} \text{Gal}$ und $\text{Gal} \xrightarrow[1 \rightarrow 2]{\beta} \text{Gluc} \xrightarrow[1 \rightarrow 4]{\beta} \text{Gal}$. Demnach hat das Digitonin die Struktur eines 3[β -D-Glucopyranosyl(I) (1 \rightarrow 3Galakt.II)- β -D-galaktopyranosyl(II)(1 \rightarrow 2Gluc.III)- β -D-xylopyranosyl(1 \rightarrow 3Gluc.III)- β -D-glucopyranosyl(II)(1 \rightarrow 4Galakt.IV)- β -D-galaktopyranosyl(IV) (1 \rightarrow 3 β -Digitog.)] 5 α .20 β .25 α -spirostantriols (2 α .3 β .15 β) [36].

Digalolin enthält die gleichen Zucker, während Gitonin 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

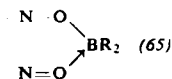
F. Umland und D. Thierig, Hannover

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

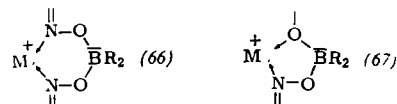
[35] R. Tschesche u. G. Wulff, Chem. Ber. 94, 2019 (1961).

[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 Metallchelatränge der Typen (66) und (67).



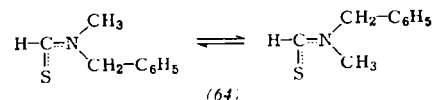
Diese Verbindungen, insbesondere solche mit R = Phenyl, sind außerordentlich stabil. Sie ermöglichen sehr empfindliche indirekte Spurenbestimmungen von Cu, Ni, Co, Fe und Pd, die sich auch in Nanogramm-Mengen noch quantitativ erfassen lassen [38].

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-methyl-imidazolidin 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).