

Pyrrolidin aus Thebain: 4 g des nach SCHÖPF¹¹⁾ hergestellten Adduktes von Maleinsäureanhydrid an Thebain wurden mit 1.2 g Methylamin-hydrochlorid und 1.2 g Natriumacetat in Eisessig zum Methylimid umgesetzt. Schmp. 305–306°.

$C_{24}H_{26}O_5N_2$ (422.2) Ber. C 68.21 H 6.21 N 6.63 Gef. C 68.39 H 6.36 N 6.46

2 g dieses Methylimids wurden auf bekannte Weise mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Kristallisation aus Methanol. Ausb. 1.4 g; Schmp. 276–277°.

$C_{24}H_{30}O_3N_2$ (394.2) Ber. C 73.10 H 7.67 N 7.11 Gef. C 73.24 H 7.92 N 7.32

Pyrrolidin XII: 93 g Holzölfettsäure wurden mit 27 g Maleinsäureanhydrid auf bekannte Weise ¹²⁾ zum Addukt umgesetzt, das man mit 35 g Methylamin-hydrochlorid und 45 g wasserfreiem Natriumacetat in 350 ccm Eisessig durch 4 stdg. Sieden ins Methylimid überführte. Da dieses nicht kristallisierte, wurden 36 g des rohen Produktes mit 6.2 g Lithiumaluminiumhydrid in 400 ccm Äther auf bekannte Weise reduziert. Das überschüss. Reagens wurde mit Essigester zerstört, der Ansatz auf Eis gegossen und mit Salzsäure angesäuert. Die saure wäbr. Lösung wurde viermal mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde alsdann mit einer alkalischen Lösung durchgeschüttelt und von allen alkalilöslichen Anteilen befreit. An nicht in Alkali löslichen Stoffen wurden nach dem Abdampfen des Äthers 2 g erhalten. Aus der salzsauren wäbr. Lösung wurde das rohe *Pyrrolidin XII* mit Alkali in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und nach weiterer Aufarbeitung als öliges, nach Amin riechendes Produkt erhalten. Ausb. 20 g. Pikrinsäure gab keine Fällung, sondern nur eine Trübung. Wiederholt wurde das ölige XII in verd. Salzsäure gelöst, die Lösung mit Äther extrahiert, XII wieder mit Alkali frei gemacht und schließlich i. Vak. getrocknet.

$C_{23}H_{41}ON$ (347.3) Ber. C 79.47 H 11.89 N 4.03 Gef. C 79.12 H 12.2 N 3.77

GERHARD HUBER

ZUR DARSTELLUNG VON 6-ALKOXY-PURINEN

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstofffabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof,

Leiter: Prof. Dr. F. REIFF

(Eingegangen am 8. Februar 1957)

Durch Umsetzung von 6-Chlor-purin und Alkoholaten wurden verschiedene 6-Alkoxy-purine dargestellt.

Durch die Arbeiten von A. BENDICH, P. J. RUSSEL und J. J. FOX¹⁾ ist 6-Chlor-purin (I) verhältnismäßig leicht zugänglich geworden. Die Verbindung erwies sich als reaktionsfähiges Zwischenprodukt zur Herstellung von in 6-Stellung substituierten Purinderivaten und fand inzwischen Verwendung zur Darstellung einer Reihe von substituierten 6-Amino-purinen^{2,3)} und Derivaten des 6-Mercapto-²⁾ und 6-Seleno-purins⁴⁾.

1) J. Amer. chem. Soc. 76, 6073 [1954].

2) M. W. BULLOCK, J. J. HAND und E. L. STOCKSTAD, J. Amer. chem. Soc. 78, 3693 [1956].

3) J. N. DALY und B. E. CHRISTENSEN, J. org. Chemistry 21, 177 [1956]; C. G. SKINNER, W. SHIVE, R. G. HAM, D. C. FITZGERALD jr. und R. E. EAKIN, J. Amer. chem. Soc. 78, 5097 [1956]; C. E. CARTER, J. biol. Chemistry 223, 139 [1956].

4) H. G. MAUTNER, J. Amer. chem. Soc. 78, 5292 [1956].

6-n-Propyloxy-purin (II, Alk = $n\text{-C}_3\text{H}_7$): Rohausbeute 0.8 g. Aus Wasser (Kohle) feine Nadelchen, Schmp. 180–181°, R_F 0.77. UV-Spektrum (p_H 1): $\lambda_{\max} = 254 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 11\,180$.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_4$ (178.2) Ber. C 53.92 H 5.66 N 31.45 Gef. C 53.50 H 5.37 N 30.93

6-Isopropyloxy-purin (II, Alk = $i\text{-C}_3\text{H}_7$): Rohausbeute 0.7 g. Aus Wasser (Kohle) farblose Nadeln, Schmp. 192–193°. R_F 0.84. UV-Spektrum (p_H 1): $\lambda_{\max} = 255 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 11\,300$.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_4$ (178.2) Ber. C 53.92 H 5.66 N 31.45 Gef. C 53.30 H 5.64 N 31.18

6-n-Butyloxy-purin (II, Alk = $n\text{-C}_4\text{H}_9$): Rohausbeute 0.9 g. Aus Äthanol (Kohle) farblose Kristalle, Schmp. 163–164°. R_F 0.80. UV-Spektrum (p_H 1): $\lambda_{\max} = 255 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 11\,280$.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ON}_4$ (192.2) Ber. C 56.19 H 6.29 N 29.15 Gef. C 55.80 H 6.24 N 28.84

6-Tetrahydrofurfuryloxy-purin (V): 1 g *6-Chlor-purin* wurde mit einer Lösung von 1.5 g Natrium in 20 ccm wasserfreiem *Tetrahydrofurfurylalkohol* 1 Stde. bei 100° erhitzt. Die viskose braune Lösung wurde nach Zusatz von 10 ccm Wasser auf p_H 7 gestellt, Natriumchlorid durch Zusatz von Aceton ausgefällt, nach Filtration die Lösung i. Vak. auf ein kleines Volumen eingengt. Bei Kühlung erfolgte Kristallisation. Das Rohprodukt (0.5 g) wurde mit Wasser gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 182–184°. R_F 0.67. UV-Spektrum (p_H 7): $\lambda_{\max} = 252 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 10\,550$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$ (220.2) Ber. C 54.53 H 5.46 N 25.44 Gef. C 54.70 H 5.71 N 24.96

BURCKHARDT HELFERICH, PETER SCHELLENBERG und JOHANNES ULLRICH

DIE SYNTHESE EINIGER OLIGOPEPTIDE AUS L-GLUTAMINSÄURE UND GLYCIN

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 11. Februar 1957)

Es wurden eine Reihe neuer Derivate von Glykokoll, L-Glutaminsäure, Glycyl-L-glutaminsäure und α -L-Glutamyl-glycin synthetisiert. Ein Teil dieser Substanzen wurde zu Derivaten der α -L-Glutamyl-glycyl-L-glutaminsäure und des Di- $[\alpha$ -L-glutamyl]-glycins weiterverarbeitet.

H. KELLER hat als thermostabilen Co-Faktor der Carboanhydrase das Zink-Komplexsalz eines Tripeptids aus zwei Glutaminsäuren und einem Glycin beschrieben¹⁾. Nimmt man an, daß die „natürliche“ L-Glutaminsäure diesem Co-Faktor zugrundeliegt, so sind acht verschiedene normale Möglichkeiten eines solchen Tripeptids denkbar. In seiner Habilitationsschrift (Aachen 1956) beschreibt H. KELLER schon eine Reihe synthetischer Versuche zur Darstellung der in Frage kommenden Tripeptide. In voller Übereinstimmung mit HERRN KELLER haben wir die Synthese dieser Tripeptide mit optisch aktiver L-Glutaminsäure in Angriff genommen. Das Ziel der Arbeit ist, die Substanzen rein darzustellen, um sie auf ihre physiologische Wirkung zu prüfen.

¹⁾ H. KELLER, Ber. ges. Physiol. exp. Pharmakol. **162**, 366 [1954]; Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **299**, 104 [1955].