

- [6] R. B. WOODWARD, F. SONDEHEIMER, D. TAUB, K. HEUSLER & W. M. McLAMORE, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4223 (1952).
- [7] R. RATOUIS & A. WILLEMART, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* **233**, 1124 (1951).
- [8] G. BENDZ, *Arkiv Kemi* **74**, 511 (1959).
- [9] H. E. UNGNADE, E. E. PICKETT, L. RUBIN & E. YOUSE, *J. org. Chemistry* **76**, 1318 (1951).
- [10] R. N. JONES, C. L. ANGELL, T. ITO & R. J. D. SMITH, *Canad. J. Chemistry* **37**, 2007 (1959).
- [11] O. DIMROTH & F. RUCK, *Liebigs Ann. Chem.* **446**, 123 (1926).
- [12] J. F. GARDEN & R. H. THOMSON, *J. chem. Soc.* **1957**, 2483.
- [13] A. J. BIRCH & P. HEXTALL, *Austral. J. Chemistry* **8**, 96 (1955).
- [14] *Chem. Abstr.* **50**, 16836f (1956).
- [15] H. SCHMID, A. EBNÖTHER & TH. M. MEIJER, *Helv.* **33**, 1751 (1950).

## 159. Über die Struktur des Chartreusins II

von W. Eisenhuth, O. A. Stamm<sup>1)</sup> und H. Schmid

(5. VI. 64)

In der vorangehenden Mitteilung [1]<sup>2)</sup> wurde für das Aglykon des Antibiotikums Chartreusin (I) die Strukturformel IV abgeleitet. Das Antibiotikum selbst enthält noch D-Fucose und D-Digitalose in glykosidischer Bindung [2]. Zur Ermittlung der vollständigen Formel verbleibt Anordnung und Art der Verknüpfung der beiden Zucker mit dem Aglykon zu ermitteln.

Schon STERNBACH, KAISER & GOLDBERG [2] haben darauf hingewiesen, dass Chartreusin (I) und sein Aglykon IV eine grüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Dimethylformamid geben. Spektrophotometrisch haben wir noch festgestellt, dass die Farbreaktionen der beiden Substanzen praktisch identisch sind. Allein dieser Befund spricht schon dafür, dass in I die Digitalose und Fucose als Disaccharid vorliegen und der Disaccharidrest mit der Hydroxylgruppe an C-8 des Aglykons verknüpft ist. Dies wird durch folgende Beobachtungen bewiesen:

1. Im IR.-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ) von Chartreusin (I) erkennt man 2 Carbonylbanden bei 1695 und 1727  $\text{cm}^{-1}$ , die einer chelierten und einer nicht chelierten Lactoncarbonylgruppe zuzuordnen sind.

2. Während das Aglykon IV sofort einen positiven GIBBS-Test<sup>3)</sup> gibt, wird mit I erst nach längerer Zeit eine Farbreaktion beobachtet (s. exper. Teil).

3. Mit Diazomethan in Dimethylformamid entsteht aus I Mono-O-methyl-chartreusin (II)  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_{14}$ , das in Chloroform im IR.-Spektrum eine einzige Carbonylbande bei 1736  $\text{cm}^{-1}$ , in KBr eine wenig aufgelöste Doppelbande bei 1751 und 1730  $\text{cm}^{-1}$  zeigt und keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion mehr besitzt. Säurekatalysierte Hydrolyse von II liefert VII,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_6$  (IR.-Bande (Nujol) 1746  $\text{cm}^{-1}$ ; keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion), das noch durch die Monoacetyl-Verbindung VIII charakterisiert wurde. Wasserstoffperoxid-Oxydation von VII führt zu 3-Hydroxy-6-Methyl-*p*-htalsäure und 3-Hydroxy-*p*-htalsäure. Letztere kann nur aus dem Ring A

<sup>1)</sup> Technisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>2)</sup> Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1483.

<sup>3)</sup> Spektrophotometrische Ausführung nach [3].

kommen, dessen Hydroxylgruppe demnach im Chartreusin durch den Disaccharid-Rest verschlossen sein muss.

Durch Hydrolyse von II mit 0,1N Schwefelsäure in Tetrahydrofuran lässt sich, in allerdings schlechter Ausbeute, selektiv D-Digitalose abspalten unter Bildung des D-Fucosids III ( $C_{26}H_{22}O_{10}$ ; im IR. (KBr) wenig aufgelöste Doppelbande bei 1745 und 1724  $cm^{-1}$ ). Bei energischerer Hydrolyse entstehen aus III Fucose und VII; Digitalose lässt sich nicht mehr nachweisen. III gibt ferner mit Pyridin-Essigsäureanhydrid ein schön kristallisierendes Triacetylderivat IIIa,  $C_{32}H_{28}O_{13}$ . Da, wie unten gezeigt wird, die Fucose in III in pyranosider Form vorliegt, lässt sich auf Grund der Isorotationsregeln ableiten, dass sie in III sehr wahrscheinlich  $\beta$ -glycosidisch gebunden ist<sup>4)</sup> (Tabelle 1).

Tabelle 1.  $[M]_D$ -Werte, °, von Fucopyranose-Derivaten

	$\alpha$ -Form	$\beta$ -Form
Methyl-D-fucopyranoside	+ 338 (H <sub>2</sub> O) [5]	- 25 (H <sub>2</sub> O) [6] - 43,5 (CHCl <sub>3</sub> ) [6]
III		- 63 (Pyridin)
Methyl-2,3,4-tri-O-acetyl-D-fucopyranoside	+ 459 (CHCl <sub>3</sub> ) [7]	- 18 (CHCl <sub>3</sub> ) [6] - 21 (CHCl <sub>3</sub> ) [7] - 720 (CHCl <sub>3</sub> )
IIIa		

Als nächstes haben wir die Perjodat-Spaltung, und zwar von Monomethyl-chartreusin (II) untersucht, da beim Chartreusin selbst mit seiner freien phenolischen Hydroxylgruppe am Aglykon-Teil ein oxydativer Angriff zu befürchten war. Die titrimetrische Bestimmung des Verlaufs der in wässrigem Tetrahydrofuran vorgenommenen Perjodsäure-Oxydation gestaltet sich wegen der gefärbten Lösung und der Inkonzanz des Endpunktes der Titration schwierig; immerhin stellten wir fest, dass nach Verbrauch eines Formelgewichtes von Natriumperjodat die Oxydation höchstens noch sehr langsam weiterschreitet. Ein solcher Ansatz gibt bei der anschliessenden säurekatalysierten Hydrolyse nur mehr D-Digitalose und VII.

In einem anderen Versuch ist das Reaktionsgemisch zur Entfernung von Perjodat- und Jodat-Ionen mit Natriumhydrogensulfit reduziert und anschliessend mit schwefelsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung in der Hitze umgesetzt worden. Aus dem Reaktionsgemisch lässt sich nach mehrmaliger Chromatographie in 19,5% Ausbeute reines Methylglyoxal-2,4-dinitrophenyl-dihydrason isolieren. Glyoxal-2,4-dinitrophenyl-dihydrason lässt sich unter den Reaktionsprodukten nicht nachweisen. Ferner entsteht bei einem unter gleichen Bedingungen, aber ohne Natriumperjodat-Zusatz ausgeführten Blindversuch *kein* Methylglyoxal-2,4-dinitrophenyl-dihydrason<sup>5)</sup>. Die oben angeführten Versuche zeigen, dass die Fucose in der pyranosiden Form vorliegt und mit dem C-Atom 2 mit der Digitalose verknüpft ist. Diese Formulierung des Disaccharid-Teils steht mit der Bildung eines als Diacetat kristallin er-

<sup>4)</sup> Der Unterschied in der Molekularrotation von Aryl- $\alpha$ -D-glykopyranosiden und Aryl- $\beta$ -D-glykopyranosiden ist viel grösser als bei den entsprechenden Alkylglykosiden [4].

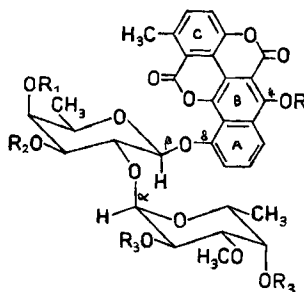
<sup>5)</sup> Nach ENDERS [8] liefern Zucker bei der Destillation selbst ihrer sauren Lösungen Methylglyoxal, am wenigsten bei pH 1. Die Ausführung eines Blindversuches war daher notwendig.

haltenen O,O-Isopropyliden-monomethylchartreusins IIb im Einklang; es spaltet beim Erhitzen mit Schwefelsäure-Glycerin wieder Aceton ab<sup>6)</sup>.

Immunochemische Untersuchungen haben ergeben, dass L-Fucose und, wie SPRINGER, WILLIAMSON & RUELIUS [9] fanden, auch D-Digitalose die Agglutination von menschlichen Erythrocyten der Blutgruppe H (O) durch Aal-Antiserum verhindern. Auch die Glykoside dieser Zucker sind wirksam, wenn sie in der pyranosiden Form vorliegen [10]. Digitalose enthaltende Glycoside von Disacchariden sind hingegen nur dann aktiv, wenn die Digitalose endständig angeordnet ist [10]. Da

Tabelle 2.  $[M]_D$ -Werte, °, von Digitalopyranose-Derivaten

	$\alpha$ -Form	$\beta$ -Form
Methyl-D-digitalopyranoside	+ 239 (Aceton) [12] + 319 (H <sub>2</sub> O) [10]	- 5 [13] + 37 (H <sub>2</sub> O) [10]
$[M]_D$ II- $[M]_D$ III	+ 835 (Pyridin)	
Methyl-2,4-di-O-acetyl-D-digitalopyranoside	+ 304 (Aceton) [12]	(- 170) <sup>7)</sup>
1,2,4-Tri-O-acetyl-D-digitalopyranosen	+ 488 (CHCl <sub>3</sub> ) [12]	+ 152 (CHCl <sub>3</sub> ) [12]
$[M]_D$ IIa- $[M]_D$ IIIa	+ 860 (CHCl <sub>3</sub> )	

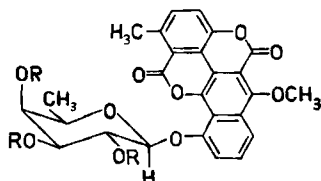


Chartreusin I: R = R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub>; 184–186°; [+128; Py]

II: R = CH<sub>3</sub>; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = H; 189–191°; [+118; Py]

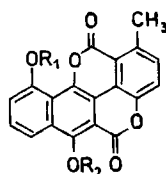
IIa: R = CH<sub>3</sub>; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = COCH<sub>3</sub>; 347–348°; [+17; Chf]

IIb: R = CH<sub>3</sub>; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> =  $\begin{matrix} >C \\ < \end{matrix} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ ; R<sub>3</sub> = COCH<sub>3</sub>; 307–308°



III: R = H; 270–273°; [-13; Py]

IIIa: R = COCH<sub>3</sub>; 165–168°; [-116; Chf]



IV: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H; 315–316°

VII: R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; 274–278°

VIII: R<sub>1</sub> = COCH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; 288°

<sup>6)</sup> Würde die Fucose in furanosider Form vorliegen, so müsste die Digitalose mit der 5-ständigen Hydroxylgruppe der Fucose verknüpft sein, und die Bildung eines Isopropylidenderivates mit den verbleibenden, *trans*-ständigen Hydroxylgruppen an C-2 und C-3 wäre äusserst unwahrscheinlich.

<sup>7)</sup> Berechnet aus  $1/[M]_D$  der Methyl-2,3,4-tri-O-acetyl-D-fucopyranoside.

Chartreusin auch grosse Agglutination verhindernde Aktivität besitzt, schlossen die amerikanischen Autoren [9], dass D-Digitalopyranose den endständigen Zucker des Disaccharid-Teils des Antibiotikums repräsentiert. Sowohl Fucose wie Digitalose liegen daher im Chartreusin in der pyranosiden Form vor, wofür übrigens auch die zur Hydrolyse notwendigen Bedingungen sprechen<sup>8)</sup>.

Man kann nun versuchen, mit Hilfe der Isorotationsregeln die Stereochemie am C-1 der Digitalose in I abzuleiten. Aus der nachfolgenden Tabelle 2 folgt für die Digitalose wahrscheinlich  $\alpha$ -Konfiguration, und für das Chartreusin lässt sich die vollständige Formel I schreiben.

Die Ableitung, wonach in dem aus 2 Pyranosen aufgebauten Disaccharid-Teil von I je ein  $\alpha$ - und ein  $\beta$ -anomeres Zentrum vorkommen, steht mit dem 60-MHz-Protonen-Resonanzspektrum von II und IIa im Einklang<sup>9)</sup>. In dem in Dioxan aufgenommenen Spektrum von II findet man ein Dublett bei 316 Hz (1 H) mit einer Kupplungskonstante von  $\sim 8$  Hz, die der Kupplung eines axialen anomeren Protons mit einem benachbarten axialen Proton entspricht ( $\beta$ -Konfiguration eines anomeren Zentrums). Ein weiteres Dublett mit  $J \sim 4$  Hz (1 H) erscheint bei 336 Hz und rührt vom äquatorialen Proton eines anomeren Zentrums mit  $\alpha$ -Konfiguration her [14]. Im gleichen Lösungsmittel erscheint das entsprechende Dublett von Methyl- $\alpha$ -D-glucoopyranosid bei 276 Hz ( $J \sim 3$  Hz). Beim Methyl- $\alpha$ -D-digitalosid [15] tritt das Dublett des anomeren Protons in  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{D}_2\text{O}^{10)}$  bei 287 Hz ( $J = 4$  Hz), beim Methyl-2-O-methyl- $\beta$ -D-fucosid [15] in  $\text{CDCl}_3$  bei 250 Hz ( $J = 8$  Hz), in  $\text{D}_2\text{O}^{10)}$  bei 263 Hz ( $J = 8$  Hz) auf. Vermutlich bewirkt die Anisotropie des Aglykon-Teils von II eine Verschiebung der Signale der beiden anomeren Protonen nach kleineren Feldstärken.

Im NMR.-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von Tetra-O-acetyl-mono-O-methyl-chartreusin (IIa) liegt das Dublett des äquatorialen anomeren Protons bei 368 Hz ( $J \sim 4$  Hz; 1 H). Im Bereich von 313–340 Hz erscheint ein von den Absorptionen bei höheren Feldstärken getrenntes, komplexes, 3 Protonen entsprechendes Signal, das vom axialen anomeren Proton und den zwei äquatorialen Protonen an C-4 der beiden acetylierten Zucker stammt [14]. Das Signal der aromatischen Methoxylgruppe wird bei 252 Hz, dasjenige der aliphatischen Methoxylgruppe bei 195 Hz und dasjenige der aromatischen (C)- $\text{CH}_3$ -Gruppe bei 178 Hz beobachtet. Die beiden aliphatischen Methylgruppen erscheinen infolge Überlagerung der Methyl-dublette als ein bei 77 Hz zentriertes «Triplet» (6 H) mit einer Separierung der Dublette um 6–7 Hz. Der Anisotropieeffekt des grossen Aglykon-Teiles macht sich auch bei einer der vier Acetylgruppen bemerkbar: 1 Acetylsignal (3 H) tritt bei 135 Hz, ein weiteres (6 H) bei 127 Hz auf, während ein Methylsignal (3 H) bei 45 Hz (!) erscheint.

Wir danken der Firma F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co., Basel, für die gewährte Unterstützung und Herrn Dr. W. VON PHILIPSBORN für die Aufnahme der Kernresonanzspektren. Der eine von uns (O. A. S.) dankt der STIFTUNG FÜR STIPENDIEN AUF DEM GEBIETE DER CHEMIE für ein Stipendium. Schliesslich danken wir Herrn Prof. G. F. SPRINGER bestens für Diskussionen und Überlassung von Proben von Methyl- $\alpha$ -D-digitalosid und Methyl-2-O-methyl- $\beta$ -D-fucopyranosid.

<sup>8)</sup> Aldofuranoside werden 50–200mal rascher hydrolysiert als Aldopyranoside [11].

<sup>9)</sup> Chemische Verschiebungen in Hz relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard.

<sup>10)</sup> Chemische Verschiebungen relativ zu externem Tetramethylsilan in  $\text{CCl}_4$ , HOD 284–286 Hz ( $T = 31^\circ$ ).

### Experimenteller Teil<sup>11)</sup>

**1. Reinigung und Eigenschaften von Chartreusin (I).** – Das zur Verfügung stehende Material enthielt eine kleine Menge eines tiefviolett gefärbten, in Chloroform leicht löslichen Farbstoffes. Diese kleine Beimengung störte die meisten Versuche nicht. Sie liess sich nicht durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Äthanol oder Aceton-Wasser, wohl aber durch Chromatographie in Chloroform-Lösung an Kieselsäure abtrennen. Zur Elution des Antibiotikums dienten Chloroform-Aceton-Gemische. Der begleitende, violette Farbstoff wurde langsamer aus der Säule eluiert.

Das gereinigte Chartreusin zeigte die von den amerikanischen Autoren [2] beschriebenen Eigenschaften und liess im IR.-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ) Carbonylbanden bei  $1695\text{ cm}^{-1}$  (cheliertes Lactoncarbonyl) und  $1727\text{ cm}^{-1}$  (uncheliertes Lactoncarbonyl) erkennen; in KBr liegen die entsprechenden Banden bei  $1698$  und  $1724\text{ cm}^{-1}$ .

Der GIBBS-Test wurde spektrophotometrisch nach KING, KING & MANNING [3] ausgeführt. Während der Test mit Chartreusin-Aglykon sofort eindeutig positiv war, war er mit dem Chartreusin anfangs eindeutig negativ; beim längeren Stehen trat dann ebenfalls eine Farbreaktion auf, die aber infolge der zeitlichen Veränderung der Werte nicht mehr mit der des Aglykons vergleichbar war.

Zeit in Min. nach Mischung der Reagentien	Chartreusin; $c = 3,23 \cdot 10^{-5}$ Mol/l		Chartreusin-Aglykon; $c = 2,62 \cdot 10^{-5}$ Mol/l	
	$\lambda_{max}$ in $m\mu$	$\log \epsilon$	$\lambda_{max}$ in $m\mu$	$\log \epsilon$
2	675	2,39		
5	675	3,01	675	4,08
15	675	3,45	680	4,16
30	675	3,52	680	4,18

*Eisen(III)-chlorid-Farbreaktion:* grün in Dimethylformamid-Wasser 1:1. Für die spektrophotometrische Ausmessung der Eisen(III)-chlorid-Reaktion wurde die Substanzeinwaage in Dimethylformamid gelöst, in zwei gleiche Teile geteilt, die eine Hälfte mit wässriger Eisen(III)-chlorid-Lösung versetzt und die andere Hälfte als Blindlösung verwendet. Chartreusin und sein Aglykon gaben dabei praktisch identische Absorptionsspektren.

Erwähnt sei noch, dass Chartreusin in Chloroform-Lösung mit einem grossen Überschuss von Perbenzoesäure auch nach 16 Std. Stehen bei  $20^\circ$  nicht verändert wurde.

**2. Mono-O-methyl-chartreusin (II).** –  $6,4\text{ g}$  ( $10\text{ mMol}$ ) Chartreusin in  $200\text{ ml}$  Dimethylformamid gab man zu einem 20fachen molaren Überschuss von Diazomethan in  $200\text{ ml}$  Äther und liess im Dunkeln bei  $20^\circ$  stehen. Nach  $5\frac{1}{2}$  Std. Stehen war die für Chartreusin charakteristische grüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion verschwunden. Zur Ausführung dieses Testes wurden Proben des Reaktionsgemisches eingedampft, der Rückstand an Kieselsäure chromatographiert und die eingedampften Eluate in Dimethylformamid-Wasser 1:1 gelöst. Ohne Chromatographie wurde infolge der Eigenfarbe der Reaktionsmischung ein negativer (irreführender) Test erhalten. Nach  $5\frac{1}{2}$  Std. Stehen wurde im Vakuum im Rotationsverdampfer, zuletzt bei  $50\text{--}60^\circ$ , zur Trockne gebracht. Den Rückstand chromatographierte man in Chloroform-Lösung an der 8fachen Menge Kieselsäure. Mit Chloroform und Chloroform-Aceton 10:1 wurde wenig braun gefärbtes Öl eluiert. Mit Chloroform-Aceton 3:1 erhielt man die Hauptmenge, die nach dem Eindampfen spontan kristallisierte. Mit acetonreicheren Chloroformgemischen wurden Mischfraktionen und der das Chartreusin begleitende violette Farbstoff eluiert, dessen Anteil ca. 3% der eingesetzten Substanzmenge ausmacht. Die Hauptmenge lieferte nach wiederholter Umkristallisierung aus Aceton-

<sup>11)</sup> Die Schmelzpunkte wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt. Zur Chromatographie wurde Kieselsäure nach RAMSAY *et al.* [16] gebraucht. Die Methoxyl-Bestimmungen lieferten erst nach Erhöhung der Reaktionsdauer auf 1 Std. korrekte Resultate (bei normaler Dauer Resultate zu niedrig).

Benzol und Methylenchlorid-Benzol 3,4 g des in schwefelgelben, langprismatischen Nadelchen kristallisierenden Methyläthers II vom Smp. 189-191°.

$C_{33}H_{34}O_{14}$	Ber. C 60,55	H 5,24	O 34,22	2 OCH <sub>3</sub> 9,48%
(654,60)	Gef. „ 60,66	„ 5,22	„ 34,55	„ 9,56%

$[\alpha]_D^{23} = +118^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,55$ ; Pyridin); nach 18 Std. Stehen unverändert.  $[M]_D = +772^\circ$ . IR.-Spektrum (Nujol oder KBr): wenig aufgelöste Doppelbande bei 1751 und 1730  $cm^{-1}$ ; in  $CHCl_3$  einzige Carbonylbande bei 1739  $cm^{-1}$ . Keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Dimethylformamid- $H_2O$  1:1.

*Tetra-O-acetyl-mono-O-methyl-chartreusin (IIa)*: 69 mg II liess man mit 1,5 ml Pyridin und 2 ml Essigsäureanhydrid 2 Tage bei 20° stehen. Anschliessend wurde im Vakuum eingedampft, mehrmals mit Benzol nachverdampft und der Rückstand öfters aus Methylenchlorid-Äther umkristallisiert (74 mg). Beim Erhitzen bildeten sich Stäbchen, die bei 347-348° (Zers.) schmolzen.  $[\alpha]_D^{23} = +17^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,878$ ; Chloroform);  $[M]_D = +140^\circ$ .

$C_{41}H_{42}O_{18}$	Ber. C 59,85	H 5,15	2 OCH <sub>3</sub> 7,54%
(822,75)	Gef. „ 60,12	„ 5,27	„ 7,44%

*O,O-Isopropyliden-di-O-acetyl-mono-O-methyl-chartreusin (IIb)*: 379 mg II wurden in 30 ml reinem, trockenem Aceton gelöst und mit 5 g wasserfreiem Kupfersulfat 60 Std. bei 20° intensiv unter Wasserauschluss geschüttelt. Anschliessend wurde im Vakuum eingedampft, wobei man ziemlich viel gelbbraunes Öl erhielt, das reichliche Mengen Aceton-Kondensationsprodukte enthielt. Versuche, diese Produkte durch Chromatographie an Kieselsäure abzutrennen, waren nicht erfolgreich. Das Rohprodukt wurde daher durch längeres Erhitzen auf 55-60° (Luftbad) im Hochvakuum von leichtflüchtigen Produkten befreit. Der zurückbleibende, grünliche Lack wurde in Chloroform-Lösung an 15 g Kieselsäure chromatographiert. Mit Chloroform und Chloroform-Aceton 9:1 wurden 60 mg von z.T. kristallinen Produkten eluiert. Durch Elution der nunmehr grüngelbten Säule mit Chloroform-Aceton 3:2 wurde die Hauptmenge (2-3 mg) als grüner Lack gewonnen. Auf der Säule blieben kleine, hellbraun gefärbte Zonen zurück. Auch nach einer nochmaligen Chromatographie der Hauptmenge liess sich das Produkt nicht zur Kristallisation bringen. 63 mg dieser Fraktion wurden daher mit 2 ml Essigsäureanhydrid und 2 ml Pyridin, wie im vorangehenden Versuch beschrieben, acetyliert. Nach zweimaligem Umlösen aus Methylenchlorid-Äther schmolzen die gelbgrünlichen Nadeln bei 307-308°. Ausbeute 24 mg. Aus der Mutterlauge liessen sich noch weitere 19 mg vom Smp. 303-305° durch Hochvakuumsublimation bei 260-290° (Luftbad) gewinnen.

$C_{40}H_{42}O_{16}$	Ber. C 61,69	H 5,44	2 OCH <sub>3</sub> 7,97%
(778,74)	Gef. „ 61,60; 61,51	„ 5,54; 5,50	„ 7,85%

*Säurekatalysierte Hydrolyse von IIb; Nachweis des Acetons*: 10 ml reines Glycerin und 10 ml 1N  $H_2SO_4$  wurden in einer Mikro-KUHN-ROTH-Apparatur unter Durchleiten von Stickstoff  $2\frac{1}{2}$  Std. auf 155° erhitzt, wobei langsam etwas Wasser abdestillierte, das laufend ersetzt wurde. Das abdestillierende Wasser wurde in einer auf 0° gekühlten 5-proz. *p*-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid-Lösung aufgefangen. Man erhielt bei dieser Blindprobe Spuren (0,4 mg) eines Niederschlages, der nicht Aceton-*p*-nitrophenylhydrazon darstellte. Zu der erhitzten Glycerin-Schwefelsäure-Lösung<sup>12)</sup> fügte man 38 mg sorgfältig getrocknetes IIb hinzu und setzte das Erhitzen fort. In der Vorlage schied sich nach einigem Stehen ein geringer Niederschlag aus; nach  $\frac{1}{2}$  Std. wurde die Vorlage gewechselt, dazwischen aber die Reaktionsmischung  $\frac{1}{2}$  Std. unter Rückfluss gekocht und erst dann weiter abdestilliert. Diese Operationen wurden mehrmals wiederholt. Die vereinigten, in den Vorlagen ausgefallenen Niederschläge wurden bei 150° (Luftbad)/0,005 Torr sublimiert (7 mg; 75%) und das Sublimat dreimal aus Äthanol-Wasser umkristallisiert. Smp. 147,5-149°; Misch-Smp. mit authentischem Aceton-*p*-nitrophenylhydrazon ebenso. Das aus der Reaktionslösung auskristallisierende Produkt wurde nach dem Abkühlen abfiltriert und im Hochvakuum sublimiert; es erwies sich als identisch mit VII (Smp. und Misch-Smp.).

*Hydrolyse von Monomethylchartreusin (II) zu VII*: 100 mg II wurden in 5 ml reinem, peroxidfreiem Dioxan gelöst und die Lösung mit 5 ml 5N  $H_2SO_4$  1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Anschlies-

<sup>12)</sup> Das als Lösungsvermittler besser geeignete Diäthylenglykol erwies sich als unzweckmässig, da sich schon im Blindversuch in der Vorlage reichliche Mengen eines Niederschlages ausschieden.

send wurde mit dem halben Volumen Wasser verdünnt, abgekühlt und das ausgefallene VII abgeseugt. Smp. der gelbgefärbten, prismatischen Nadelchen nach Umkristallisieren aus Chloroform-Benzol und Chloroform-Äthanol: 274–278° (Zers.). Zur Analyse wurde bei 220–250°/0,005 Torr sublimiert.

$C_{26}H_{12}O_6$	Ber. C 68,96	H 3,47	$1OCH_3$ 8,91%
(348,30)	Gef. „ 69,08	„ 3,58	„ 8,73%

Keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Dimethylformamid- $H_2O$ . IR.-Spektrum (Nujol): Carbonylbande bei 1746  $cm^{-1}$ .

*Acetylverbindung VIII*: 200 mg fein zerriebenes VII wurden mit 8 ml Pyridin und 8 ml Essigsäureanhydrid unter häufigem Umschütteln 12 Std. bei 35° und 2 Std. bei 55° gehalten. Anschliessend wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Chloroform und Dioxan umkristallisiert. Smp. der blassegefärbten Nadeln und Prismen 286–288°. Zur Analyse wurde bei 230–250° (Luftbad)/0,005 Torr sublimiert.

$C_{22}H_{14}O_7$	Ber. C 67,68	H 3,62	$1OCH_3$ 7,97%
(390,35)	Gef. „ 67,95	„ 3,86	„ 7,70%

**3. Perjodatspaltung von Mono-O-methyl-chartreusin (II).** – 3.1. 201 mg Monomethyl-chartreusin (II) in 25 ml Tetrahydrofuran wurden mit 377 mg Natriumperjodat (entspr. 5,74fachem Formelgewicht) in 25 ml Wasser bei 20° versetzt. Gleichzeitig wurde eine Blindprobe ohne II angesetzt. Nach verschiedenen Zeiten wurden Proben des Reaktionsansatzes und des Blindwertes nach FLEURY-LANGE [17] auf ihren Gehalt an Perjodsäure analysiert. Im Hauptversuch konnte der Endpunkt infolge der gefärbten Lösungen und der Inkonstanz des Endpunktes nicht genau bestimmt werden. Man konnte aber feststellen, dass nach 6 Std. ein Formelgewicht verbraucht war und dass dann die Oxydation höchstens noch sehr langsam weiterschritt.

3.2. 30 mg II in 6 ml peroxidfreiem Dioxan wurden mit 0,1 ml 0,1N Essigsäure und dann mit 2 ml 0,25M Natriumperjodatlösung versetzt. Parallel hierzu wurde ein Blindversuch angesetzt, bei dem die Natriumperjodatlösung durch 2 ml Wasser ersetzt war. Man liess beide Versuche 4 Tage bei 20° im Dunkeln stehen, wobei sich wenig Nadelchen von Natriumjodat abschieden. Anschliessend wurde das überschüssige Perjodat durch Zugabe von Äthylenglykol zerstört. Dann wurde filtriert und das Filtrat durch zwei kleine Säulen (je 1,3 × 6 cm) von Amberlite JR 120 ( $H^{\oplus}$ ) und Amberlite JR 45 ( $OH^{\ominus}$ ) filtriert. Das neutrale Eluat gab mit Kaliumjodid-Stärkepapier beim Ansäuern keine Reaktion. Nun wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 6 ml heissem Dioxan gelöst und nach Zugabe von 4 ml 2N  $H_2SO_4$  1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde der gelbgefärbte Niederschlag abgetrennt und aus Chloroform-Methanol umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle erwiesen sich auf Grund des Smp. und der Mischprobe als identisch mit VII. Das Filtrat hat man mit festem Bariumcarbonat neutralisiert; dann wurde filtriert, der Rückstand eingedampft, mit 2 ml Wasser extrahiert, nochmals filtriert und die erhaltene Lösung papierchromatographisch auf die Anwesenheit von Zuckern untersucht. Für die Papierchromatographie wurde das Rundfilterverfahren in PETRI-Schalen [18] oder die absteigende Technik verwendet. Als Papier diente WHATMAN Nr. 1, als Fließmittel *n*-Butanol-Pyridin-Wasser 3:2:1,5 [19] und als Entwicklungsmittel Anilin-hydrogenphthalat [20]. Es liess sich nur Digitalose mit  $R_f = 0,56$  nachweisen (Fucose zeigt einen  $R_f$ -Wert von 0,43). Der Blindversuch gab, ausser VII, Fucose und Digitalose.

**4. Partialhydrolyse von Mono-O-methyl-chartreusin (II) zu III.** – Nach zahlreichen Versuchen erwiesen sich die folgenden Bedingungen als die günstigsten: 599 mg II löste man in 90 ml reinem, peroxidfreiem Tetrahydrofuran, setzte 120 ml 0,1N  $H_2SO_4$  hinzu und erhitzte in einem auf 100° geheizten Ölbad unter Rückfluss. Nach ungefähr 8 Std. begann sich eben etwas VII auszuscheiden. Man kühlte nun ab, filtrierte, neutralisierte mit festem Bariumcarbonat und filtrierte nochmals über Hyflo-Supercel. Das Filtrat wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand mehrmals mit heissem alkoholfreiem Chloroform extrahiert. Die etwas eingeeengten Auszüge wurden an 15 g Kieselsäure (100 mesh, Säule 16 × 1,5 cm) chromatographiert. Durch Elution mit reinem, trockenem Chloroform wurde zuerst VII eluiert. Nach völliger Entfernung von VII hat man dem Chloroform erst 2%, dann 5% und schliesslich 10% Aceton zugesetzt. Mit letzterem Lösungsmittelgemisch wurde so lange gewaschen, bis eine schwach grünliche Zone, die vor der intensiv gefärbten Hauptzone lief, cluiert worden war. Die erstgenannte Zone repräsentierte die gewünschte Verbindung III, die noch etwas II enthielt. Ausbeute 17 mg. Die Haupt-

menge unverändertes II wurde zurückgewonnen und erneut der Partialhydrolyse unterworfen. Die III-Rohprodukte aus verschiedenen Ansätzen wurden vereinigt und nochmals chromatographiert. Die weitgehend reine Substanz hat man wie folgt umkristallisiert: Durch Kochen mit Chloroform-Aceton bereitete man eine Lösung, die schnell im Rotationsverdampfer eingedampft wurde. Der erhaltene Film wurde in siedendem Methylenchlorid gelöst und diese Lösung etwas eingengt. Beim Abkühlen schieden sich gelblichgrüne, blättchenartige Kristalle ab. Smp. 270–273°.

$C_{26}H_{22}O_{10}$  (494,44) Ber. C 63,15 H 4,49% Gef. C 62,91 H 4,61%

$[\alpha]_D^{23} = -12,7^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,478$ ; Pyridin);  $[M]_D = -63^\circ$ . IR.-Spektrum (KBr): wenig aufgelöste Carbonyl-Doppelbande bei 1745 und 1724  $cm^{-1}$ . Beim längeren Aufbewahren verfärbt sich die Substanz gelbbraun.

*Triacetylverbindung IIIa*: 10 mg III liess man mit Pyridin-Essigsäureanhydrid 2 Tage bei 20° stehen. Anschliessend wurde im Vakuum eingedampft, mehrmals mit absolutem Benzol nachverdampft und die benzolische Lösung des Rückstandes an 1 g Kieselsäure chromatographiert. Mit Benzol und Benzol-Methylenchlorid-Mischungen wurden geringe Mengen Verunreinigungen eluiert. Die Triacetylverbindung wurde mit Methylenchlorid, das 2% Aceton enthielt, eluiert. Smp. der nadelartigen Kristalle nach Umlösen aus Methylenchlorid-Äther 166–168°.  $[\alpha]_D^{23} = -11,6^\circ \pm 5^\circ$  ( $c = 0,248$ ; Chloroform);  $[M]_D = -720^\circ$ .

$C_{32}H_{28}O_{13}$  (620,54) Ber. C 61,93 H 4,55% Gef. C 61,63 H 4,73%

*Hydrolyse von III*: Einige mg Substanz wurden mit 3 ml Dioxan und 3 ml 2N  $H_2SO_4$  3 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie unter 3.2 beschrieben. Papierchromatographisch liess sich im Hydrolysat Fucose – aber eindeutig keine Digitalose – nachweisen.

**5. Methylglyoxal aus Mono-O-methyl-chartreusin (II).** – 163 mg II in 10 ml Tetrahydrofuran versetzte man mit 321 mg (entspr. 6,03fachem Formelgewicht) reinem Natriumperjodat in 7,5 ml Wasser. Nach 2 Std. hatten sich farblose Nadeln von Natriumjodat ausgeschieden. Nach 8 Std. fügte man rasch so viel gesättigte, wässrige Natriumhydrogensulfid-Lösung hinzu, bis die intermediär durch Jodausscheidung braun gefärbte Lösung wieder entfärbt worden war. Die Reaktionslösung schied sich in 2 Schichten. Die obere, gelbgefärbte Tetrahydrofuran-Phase wurde abgetrennt und mit einer Lösung von 650 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 10 ml Methanol und 1,4 ml konz. Schwefelsäure versetzt, wobei Rotfärbung eintrat. Anschliessend wurden 20 ml 2N  $H_2SO_4$  zugesetzt und durch die Reaktionsmischung bis zur Entfernung von  $SO_2$  Stickstoff durchgeleitet. Dann erhitzte man 9 Std. auf 115° (Ölbad). Nach Stehen über Nacht bei 20° wurde etwas Wasser zugefügt, vom rotbraunen Niederschlag abfiltriert und dieser mit Wasser gewaschen. Der erhaltene Rückstand wog 213 mg. Bei einem zweiten Ansatz, bei dem man nur 2 Std. erhitzte, erhielt man 217 mg Rohprodukt. Die im ersten Versuch erhaltenen 213 mg wurden erschöpfend mit trockenem Benzol ausgekocht und die eingengte Lösung an 12 g Kieselsäure chromatographiert. Reines Benzol eluierte ein gelbes Produkt (Fraktion 1), das mit äthanolischer Kalilauge eine rote bis rotbraune Farbreaktion gab. Osazone gaben mit diesem Reagens tiefblaue bis blauviolette Farbreaktionen. Anschliessend wurde eine orangegelbe Zone (Fraktion 2) isoliert (57 mg Kristalle) mit blau bis blauvioletter Lauge-Farbreaktion. Mit Benzol, das 6% Methylenchlorid enthielt, wurde die gelbe Fraktion 3 (6,3 mg Kristalle) mit zuerst grüner, dann blauer Farbreaktion eluiert. Diese Fraktion stellte (Smp., Farbreaktionen) nach Umlösen im wesentlichen VII dar. Die späteren Eluate, z. T. kristalline, rotbraun gefärbte Produkte enthielten z. T. Methoxyl, und z. T. zeigten sie IR.-Spektren, die Ähnlichkeiten mit den Spektren von Glyoxal- oder Methylglyoxal-2,4-dinitrophenyl-dihydrason besaßen. Sie wurden aber nicht näher untersucht. Die Fraktion 2 wurde in benzolischer Lösung an Aluminiumoxid (WOELM, neutral, Aktivität I, Säule 6,5 × 0,8 cm) chromatographiert, um Beimengungen von VII zu entfernen. Mit Benzol und Benzol-Methylenchlorid 4:1 wurden 21 mg (19,5%) Methylglyoxal-2,4-dinitrophenyl-dihydrason vom Zers.-Smp. 304–305° eluiert. Smp. der orangegefärbten Kristalle aus Dimethylformamid-Wasser 305–306° (Zers.); Misch.-Smp. mit authentischem Methylglyoxal-2,4-dinitrophenyl-dihydrason ebenso. Auch die IR.-Spektren in KBr und Nujol, ebenso wie die Farbreaktion mit äthanolischer Kalilauge (tiefblau mit violetterm Stich) waren identisch. Der Misch.-Smp. mit dem 2,4-Dinitrophenyl-dihydrason des Glyoxals, das unter den Reaktionsprodukten gesucht, aber niemals ange-troffen wurde, war deutlich erniedrigt.

$C_{15}H_{12}O_8N_8$  (432,30) Ber. C 41,91 H 3,06 N 25,80% Gef. C 41,67 H 2,80 N 25,92%



Bei einem Blindversuch entstand kein Methylglyoxal: 168 mg II in 10 ml Tetrahydrofuran wurden mit 4 ml gesättigter Kochsalzlösung versetzt und die abgetrennte organische Phase in der gleichen Weise wie im Hauptversuch mit 620 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin umgesetzt und weiter verarbeitet. Nach der Hydrolyse erhielt man 139 mg Rohprodukt, das in benzolischer Lösung an Kieselsäure ( $7 \times 1$  cm) chromatographiert wurde. Man erhielt 3 Fraktionen mit dunkelroter, rotvioletter und blavioletter Farbreaktion in äthanolischer Kalilauge. Eine 4. Fraktion mit blavioletter Farbreaktion wurde mit Benzol, das 5% Chloroform enthielt, eluiert. Die Fraktionen 2 bis 4 wurden besonders auf die Anwesenheit von Methylglyoxal-2,4-dinitrophenyl-dihydraton untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Fraktionen einzeln an Aluminiumoxid (WOELM, neutral, Aktivität 1) chromatographiert. Gegen den Schluss wurden Benzol-Chloroform-Gemische zur Elution verwendet. Alle Fraktionen wurden sorgfältig mit dem alkalischen Reagens auf die Anwesenheit von Osazonen untersucht. Man isolierte aus den Fraktionen 2 und 3 in sehr kleiner Menge (4–5 mg) orangegefärbte Kristalle, die nach Umlösen aus Methylchlorid-Methanol bei 222–228° (Zers.) schmolzen. Die Analyse ergab folgende Werte: Gef. C 45,69 H 4,24%; es kann sich demnach nicht um das 2,4-Dinitrophenyl-dihydraton des Methylglyoxals handeln. Auch das IR.-Spektrum dieses Produktes war nicht mit den IR.-Spektren der 2,4-Dinitrophenyl-dihydraton von Glyoxal oder Methylglyoxal identisch.

**6. Oxydativer Abbau von VII mit  $H_2O_2$ .** – 500 mg VII wurden unter Erwärmen in einer Lösung von 2 g Natriumhydroxid in 5 ml Wasser und 5 ml Methanol gelöst und das Ganze 50 Min. unter Rühren bei 50° gehalten. Nach dem Abkühlen wurde die dunkelviolette Lösung portionenweise mit 5 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid versetzt; man wärmte im Verlaufe einer halben Stunde auf 55° auf und hielt während  $2\frac{1}{2}$  Std. zwischen 55° bis 60°, wobei sich die Lösung orangegelb aufhellte. Anschliessend wurde auf 80° erwärmt und das Methanol unter Ersatz durch Wasser abdestilliert. Nach dem Erkalten wurde mit Kochsalz gesättigt, mit konzentrierter Salzsäure unter Kühlung auf kongosaure Reaktion gestellt und erschöpfend mit Äther extrahiert. Der eingedampfte Ätherauszug wurde bei 120–160° (Luftbad)/0,01 Torr destilliert. Neben viel Rückstand erhielt man 147 mg eines teils kristallinen Destillates, das mit 6 ml Essigsäureanhydrid 1 Std. auf 100° erhitzt wurde. Nun wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand (166 mg) an 6,7 g Kieselsäure in Benzol mit 3% Aceton chromatographiert. Die Kieselsäure war vorher während 5 Std. bei 120° und 12 Torr getrocknet worden (Wasserverlust 6,2%). Die ersten 8 ml Eluat gaben 26,4 mg weitgehend reines *3-Acetoxy-6-methylphthalsäureanhydrid*, das nach Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff und Sublimation bei 60° (Luftbad)/0,005 Torr bei 100–101,5° schmolz. Es wurde durch Mischprobe und identische IR.-Spektren (KBr) identifiziert. Die nächsten 8 ml Eluat enthielten Mischfraktionen, während die folgenden 24 ml Eluat 38 mg *3-Acetoxyphthalsäureanhydrid* enthielten. Das Präparat wurde durch wiederholte Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff und Heptan und durch Sublimation (60°; 0,005 Torr) gereinigt. Smp. und Misch-Smp. 115–117°. Auch die IR.-Spektren des Abbauproduktes und des synthetischen 3-Acetoxyphthalsäureanhydrids waren identisch.



Die folgenden Fraktionen enthielten 8,7 mg einer nicht näher untersuchten Substanz; mit stärkeren Eluationsmitteln wurde nur noch Öl eluiert.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Durch Abbau-Reaktionen, NMR.-Spektren und Anwendung der Isorotationsregel wurde die Lokalisierung und die Struktur des aus D-Digitalose und D-Fucose bestehenden Disaccharid-Teiles des Antibiotikums Chartreusin bestimmt. Für das Chartreusin folgt demnach die vollständige Strukturformel I.

Zürich, Organisch-chemisches Institut der Universität

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I. Teil: E. SIMONITSCH, W. EISENHUTH, O. A. STAMM & H. SCHMID, *Helv.* **47**, 1459 (1964).
- [2] L. H. STERNBACH, S. KAISER & M. W. GOLDBERG, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1639 (1958).
- [3] F. E. KING, T. J. KING & L. C. MANNING, *J. chem. Soc.* **1957**, 563.

- [4] J. CONCHIE, G. A. LEVY & C. A. MARSH, *Advances Carbohydrate Chemistry* **12**, 180 (1957); J. T. EDWARD & I. PUSKAS, *Canad. J. Chemistry* **40**, 711 (1962).
- [5] H. B. MACPHILLAMY & R. C. ELDERFIELD, *J. org. Chemistry* **4**, 150 (1939).
- [6] H. H. SCHLUBACH & E. WAGENITZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **65**, 304 (1932).
- [7] J. MINSAAAS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **56**, 623 (1937).
- [8] C. ENDERS, *Biochem. Z.* **372**, 349 (1942).
- [9] G. F. SPRINGER, P. WILLIAMSON & H. W. RUELIUS, *Proc. 7th Congr. europ. Soc. Haemat.*, London 1959, II. Teil, S. 1235 (1960).
- [10] G. F. SPRINGER & B. L. READLER, *Amer. chem. Soc. Meeting* **141**, 9D (1962); G. F. SPRINGER & P. WILLIAMSON, *Biochem. J.* **85**, 282 (1962).
- [11] W. N. HAWORTH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **65A**, 43 (1932); M. L. WOLFROM & A. THOMPSON, *The Carbohydrates*, New York 1957, S. 8, 208 ff.
- [12] CH. TAMM, *Helv.* **32**, 163 (1949).
- [13] W. KLYNE in «*Determination of Organic Structures by Physical Methods*», New York 1955, S. 99.
- [14] R. U. LEMIEUX, R. K. KULLNIG, H. J. BERNSTEIN & W. G. SCHNEIDER, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6098 (1958).
- [15] F. DESAI & G. F. SPRINGER, *Amer. chem. Soc. Meeting* **141**, 9D (1962).
- [16] L. L. RAMSAY & W. I. PATTERSON, *J. Assoc. off. agric. Chemists* **37**, 139 (1948).
- [17] P. FLEURY & J. LANGE, *J. Pharmac. Chim.* **17**, 107, 196 (1933).
- [18] O. A. STAMM & H. ZOLLINGER, *Helv.* **40**, 1105 (1957).
- [19] E. CHARGAFF, C. LEVINE & CH. GREEN, *J. biol. Chemistry* **175**, 67 (1948).
- [20] S. M. PARTRIDGE, *Nature* **164**, 443 (1949).

## 160. Die ESR.-Spektren der Radikal-Ionen des 1,3,6,8-Tetraazapyrens

von F. Gerson

(6. VI. 64)

In den letzten Jahren wurden die ESR.-Spektren einer grossen Anzahl von Radikal-Anionen beobachtet, die aus benzenoiden Kohlenwasserstoffen oder ihren Aza-Derivaten durch Aufnahme eines Elektrons entstehen [1]<sup>1)</sup>. Auch von Radikal-Kationen, die sich aus gewissen benzenoiden Kohlenwasserstoffen durch Entzug eines Elektrons darstellen lassen, sind die ESR.-Spektren bekannt [2]. Hingegen wurde über kein ESR.-Spektrum eines Radikal-Kations einer aza-aromatischen Verbindung berichtet. Die Zink-Reduktion des Pyrazins in 50-proz. Schwefelsäure und des Phenazins in Eisessig liefert zwar Radikal-Kationen [3], die jedoch zwei Protonen mehr als die entsprechenden Radikal-Anionen aufweisen und somit die Radikal-Kationen des Dihydropyrazins bzw. Dihydrophenazins sind.

Die ESR.-Hyperfeinstrukturen eines Radikal-Anions bzw. eines Radikal-Kations, die sich aus demselben benzenoiden Kohlenwasserstoff ableiten, sind einander sehr ähnlich [2]. Dies wird von der MO-Theorie für alternierende  $\pi$ -Elektronensysteme mit gerader Anzahl Zentren vorausgesagt [4]. Ersetzt man aber in einem solchen System ein  $2p_z$ -Kohlenstoff-AO durch ein  $sp^2$ -hybridisiertes Stickstoff-AO, so wird die Alternanz aufgehoben. Insbesondere liefert dann ein Elektron im unter-

<sup>1)</sup> Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1496.