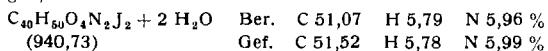


Durch katalytische Hydrierung in alkalischerem Milieu wird Isocalebassin tertiarisiert, wobei seine gelbe Farbe erhalten bleibt. Isocalebassin wird beim Aufbewahren an der Luft oxydiert. Besonders empfindlich sind methanolische Lösungen, die rasch eine rote Färbung annehmen. Wir haben das Oxydationsprodukt als Jodid in kristallisierter Form gewinnen können (Verbindung 2).



Säure und Alkali verschieben das Spektrum der Verbindung 2 nach längeren Wellen (Tabelle 1 und Bild 2).

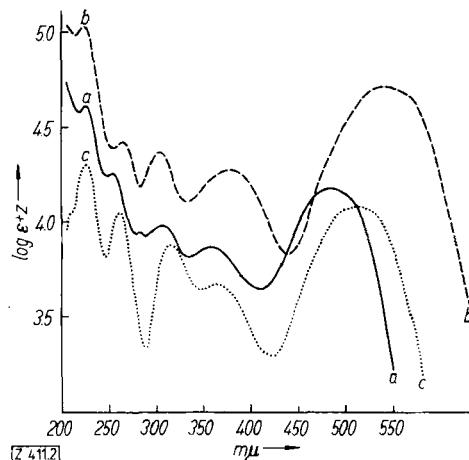


Bild 2

Verbindung 2: a — in Wasser, Z=0; b ----- in 1 n HCl, Z=0,4; c ..... in 0,01 n NaOH, Z=0,1

Reduktion des Isocalebassin-chlorids mit Natrium-borhydrid und anschließende Säureeinwirkung führen zu einer Verbindung mit Calebassin-Spektrum zurück.

Das charakteristische Spektrum des Isocalebassins ermöglichte es, auch die anderen Alkaloide der Calebassin-Gruppe<sup>4)</sup>, von denen nur sehr geringe Mengen zur Verfügung stehen, auf ihre Isomerisierbarkeit mit Säure zu prüfen. Es zeigte sich, daß nur die C-Alkaloide-A und -F, die wie C-Calebassin-A mit Alkali eine Rotverschiebung geben, zu Verbindungen des Isocalebassin-Typs isomerisiert werden (Tabelle 1). Die C-Alkaloide-I und -X werden zwar auch verändert, besitzen aber nach der Säureeinwirkung keine merkliche Absorption bei Wellenlängen > 360 μm.

Es scheint ein Zusammenhang zu bestehen zwischen der Fähigkeit zur Ausbildung einer „A-Form“ unter dem Einfluß sehr verdünnter Säure und der Fähigkeit zum Übergang in eine „Iso-Form“ unter energischeren Bedingungen.

Dem Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir bestens für die Unterstützung dieser Arbeit.

Eingegangen am 29. November 1956 [Z 411]

### D,L-β-Hydroxypyrrrolidin und β-Pyrrolidon-hydrochlorid

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN  
und Dr. G. OSSWALD

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung  
Heidelberg, Institut für Chemie

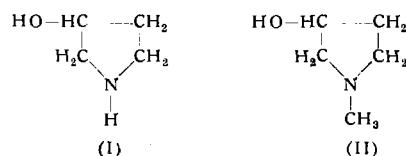
Unter den biogenen Aminen, die sich von natürlich vorkommenden Aminosäuren durch Abspaltung von CO<sub>2</sub> ableiten, fehlt noch das β-Hydroxypyrrrolidin (I), das in optisch aktiver Form sowohl aus Hydroxyprolin wie aus *allo*-Hydroxyprolin durch enzymatische Decarboxylierung entstehen könnte. Unbekannt ist auch noch das entsprechende Keton, das β-Pyrrolidon (III), das L. Ruzicka und C. F. Seidel<sup>1)</sup> vergeblich ringsynthetisch zu erhalten versucht haben. Die von uns kürzlich beschriebene neue Synthese von substituierten β-Pyrrolidonen<sup>2)</sup> macht nunmehr auch die Stammsubstanz gut zugänglich.

N-Carbäthoxy-β-pyrrolidon<sup>2)</sup> wurde durch Tropfhydrierung in 90 proz. Äthanol unter Zusatz katalyt. Mengen Alkali mit PtO<sub>2</sub> zum Carbinol (Kp<sub>0,05</sub> 115–116 °C, Ausbeute 70–83 % d.Th.; 3,5-Dinitrobenzoat Fp 100–102 °C) reduziert und dieses mit 10 proz.

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta 5, 715 [1922].

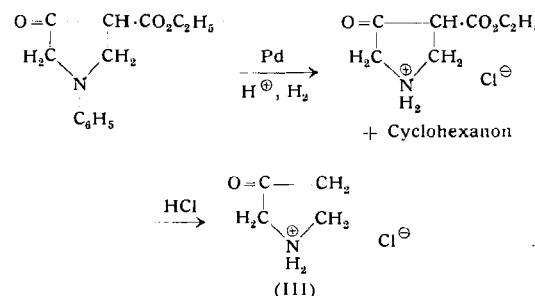
<sup>2)</sup> R. Kuhn u. G. Osswald, Chem. Ber. 89, 1423 [1956].

Barytwasser bei 110–115 °C verseift. Das so erhaltene D,L-β-Hydroxypyrrrolidin C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON (Ausb. bis 73 % d.Th.) ist ein farbloses, zähes Öl vom Kp<sub>12</sub> 102–103 °C. Das Hydrochlorid ist hygroskopisch. Pikrolonat Fp 228–230 °C (Zers.), Chloroaurat Fp 197–200 °C (Zers.), Tetraphenyloborat Fp 160–163 °C (Zers.).



Das D,L-N-Methyl-β-hydroxypyrrrolidin (II) erhielten wir bei durchgreifender Hydrierung des N-Carbäthoxy-β-pyrrolidons mit LiAlH<sub>4</sub> (Ausbeute 76 % d.Th.) als farbloses Öl vom Kp<sub>12</sub> 74–75 °C. Tetraphenyloborat Fp 121–123 °C.

N-Carbäthoxy-β-pyrrolidon<sup>2)</sup> läßt sich mit 18 proz. Salzsäure bei 110–115 °C zum β-Pyrrolidon-hydrochlorid (III) (Ausbeute 33–34 % d.Th.) spalten. Bessere Ausbeuten (60 % d.Th.) erreichten wir durch katalytische Hydrierung von N-Phenyl-3-carbäthoxy-pyrrolidon-(4)<sup>3)</sup> mit braunem Palladiumoxydhydrat-Bariumsulfat<sup>4)</sup>, wobei wie bei der Synthese des D-Isoglucosamins<sup>5)</sup> Entarylierung am Stickstoff unter Bildung von Cyclohexanon eintrat:



β-Pyrrolidon-hydrochlorid (III) kristallisiert aus ganz wenig 2n Salzsäure + Eisessig + Äther in farblosen, glänzenden Stäbchen. Fp 143–144 °C. C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ONCl (121,6); Ber. C 39,52; H 6,63; N 11,52; Cl 29,17; Gef. C 39,39; H 6,61; N 11,21; Cl 28,99. – 2,4-Dinitrophenylhydrazone-hydrochlorid, orangefarbene Blättchen, Fp 189–192 °C (Zers.).

Das β-Pyrrolidon konnte bisher nur in Form seiner Salze kristallisiert erhalten werden. Alkalische Lösungen reduzieren schon bei 20 °C Fehlingsche Lösung, ammoniakal. Silberlösung, Triphenyltetrazoliumchlorid und o-Dinitrobenzol sofort. Eine FeCl<sub>3</sub>-Reaktion war nicht festzustellen.

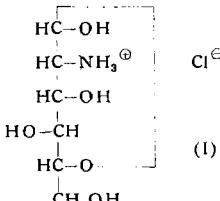
Eingegangen am 6. Dezember 1956 [Z 414]

### Synthetisches α-D-Gulosamin\*

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN,  
Dr. W. KIRSCHENLOHR  
und Dipl.-Chem. WALTRAUT BISTER

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung  
Heidelberg, Institut für Chemie

Als Spaltstück der Antibiotika Streptothricin und Streptolin B ist soeben ein neuer Aminozucker beschrieben worden. Chemische Umsetzungen und physikalische Vergleiche sprechen dafür, daß es sich um ein Derivat der seltenen D-Gulose handelt, nämlich um α-D-Gulosaminhydrochlorid (I)\*.



\* A. T. de Mouilpied, J. chem. Soc. [London] 87, 435 [1904].

<sup>1)</sup> R. Kuhn u. H. J. Haas, diese Ztschr. 67, 785 [1955].

<sup>2)</sup> R. Kuhn u. H. J. Haas, Liebigs Ann. Chem. 600, 148 [1956].

<sup>3)</sup> Aminozucker-Synthesen IX; Aminozucker-Synthesen VIII; R. Kuhn u. W. Bister, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

<sup>4)</sup> E. E. van Tamelen, J. R. Dyer, H. E. Carter, J. V. Pierce u. E. E. Daniels, J. Amer. chem. Soc. 78, 4817 [1956].