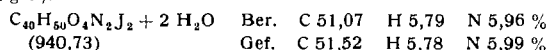


Durch katalytische Hydrierung in alkalischem Milieu wird Isocalebassin tertiärisiert, wobei seine gelbe Farbe erhalten bleibt. Isocalebassin wird beim Aufbewahren an der Luft oxydiert. Besonders empfindlich sind methanolische Lösungen, die rasch eine rote Färbung annehmen. Wir haben das Oxydationsprodukt 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).

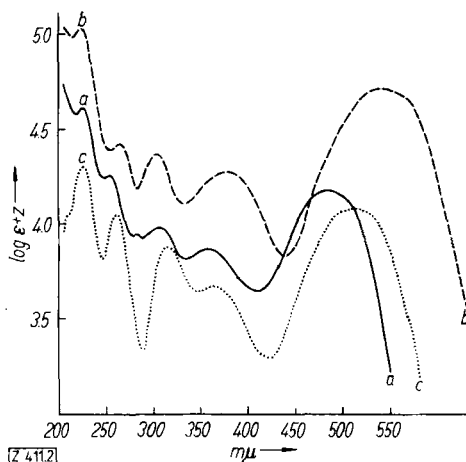


Bild 2

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-Gruppe⁴⁾, 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 merkbare Absorption bei Wellenlängen > 360 mμ.

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 energiereicheren 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-Hydroxypyrrolidin 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

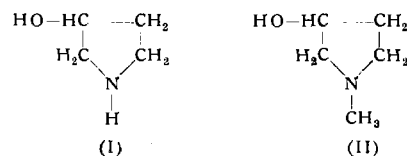
Unter den biogenen Aminen, die sich von natürlich vorkommenden Aminosäuren durch Abspaltung von CO₂ ableiten, fehlt noch das β-Hydroxypyrrolidin (I), das in optisch aktiver Form sowohl aus Hydroxyprolin wie aus *allo*-Hydroxyprolin durch enzymatische Decarboxylierung entstehen könnte. Unbekannt ist auch noch das entsprechende Keton, das β-Pyrrolidon (III), das L. Ruzicka und C. F. Seidel¹⁾ vergeblich ringsynthetisch zu erhalten versucht haben. Die von uns kürzlich beschriebene neue Synthese von substituierten β-Pyrrolidonen²⁾ macht nunmehr auch die Stammsubstanz gut zugänglich.

N-Carbäthoxy-β-pyrrolidon²⁾ wurde durch Trophhydrierung in 90proz. Äthanol unter Zusatz katalyt. Mengen Alkali mit PtO₂ zum Carbinol (Kp_{0.05} 115–116 °C, Ausbeute 70–83 % d.Th.; 3,5-Dinitrobenzoat Fp 100–102 °C) reduziert und dieses mit 10proz.

¹⁾ Helv. chim. Acta 5, 715 [1922].

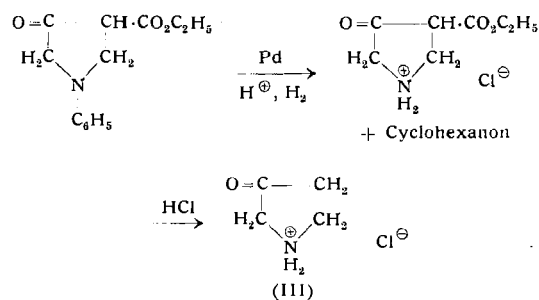
²⁾ R. Kuhn u. G. Osswald, Chem. Ber. 89, 1423 [1956].

Barytwasser bei 110–115 °C verseift. Das so erhaltene D,L-β-Hydroxypyrrolidin C₄H₉ON (Ausb. bis 73 % d.Th.) ist ein farbloses, zähes Öl vom Kp₁₂ 102–103 °C. Das Hydrochlorid ist hygroskopisch. Pikrolonat Fp 228–230 °C (Zers.), Chloraurat Fp 197–200 °C (Zers.), Tetraphenylborat Fp 160–163 °C (Zers.).



Das D,L-N-Methyl-β-hydroxypyrrolidin (II) erhielten wir bei durchgreifender Hydrierung des N-Carbäthoxy-β-pyrrolidons mit LiAlH₄ (Ausbeute 76 % d.Th.) als farbloses Öl vom Kp₁₂ 74–75 °C. Tetraphenylborat Fp 121–123 °C.

N-Carbäthoxy-β-pyrrolidon²⁾ läßt sich mit 18proz. 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)³⁾ mit braunem Palladiumoxyhydrat-Bariumsulfat⁴⁾, wobei wie bei der Synthese des D-Isoglucosamins⁵⁾ 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. C₄H₈ONCl (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-Dinitrophenylhydrazon-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 FeCl₃-Reaktion war nicht festzustellen.

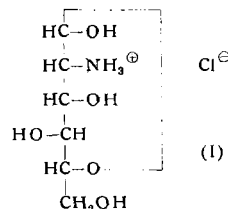
Eingegangen am 6. Dezember 1956 [Z 414]

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 Streptoligin B ist soeben ein neuer Aminosucker 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)⁶⁾.



⁵⁾ A. T. de Moulipied, J. chem. Soc. [London] 87, 435 [1904].

⁴⁾ R. Kuhn u. H. J. Haas, diese Ztschr. 67, 785 [1955].

³⁾ R. Kuhn u. H. J. Haas, Liebigs Ann. Chem. 600, 148 [1956].

²⁾ Aminosucker-Synthesen IX; Aminosucker-Synthesen VIII: R. Kuhn u. W. Bister, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

⁶⁾ E. E. van Tamelen, J. R. Dyer, H. E. Carter, J. V. Pierce u. E. E. Daniels, J. Amer. chem. Soc. 78, 4817 [1956].