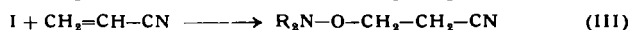
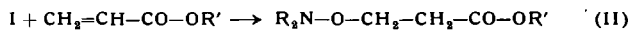


O-Alkylierung von Hydroxylaminen durch Additionsreaktionen¹⁾

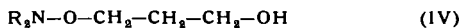
Von Dozent Dr. G. ZINNER

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/L.

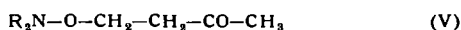
N,N-Dialkyl-hydroxylamine R_2N-OH (I) lassen sich wie an Keten²⁾ auch an solche $C=C$ -Doppelbindungen anlagern, die durch nachbarständige Gruppen aktiviert sind. Dabei entstehen äther-lösliche und im Wasserstrahlvakuum destillierbare O-substituierte Hydroxylamine:



Mit $LiAlH_4$ gibt II γ -Dialkylaminoxipropanole (IV).



Die heftige Reaktion von I mit Acrolein bedarf noch der Klärung. Die Addition von I an Methylvinylketon führte zu analysereinen Methyl-dialkylaminoxäthylketonen (V).



Als I dienten N-Hydroxypiperidin (A) und N,N-Diäthylhydroxylamin (B):

II A) $R' = CH_3$: $C_8H_{17}NO_3$, Kp_{14} 108–110 °C; $R' = C_2H_5$: $C_{10}H_{19}NO_3$, Kp_{13} 114–117 °C. B) $R' = CH_3$: $C_8H_{17}NO_3$, Kp_{12} 82–84 °C; $R' = C_2H_5$: $C_9H_{19}NO_3$, Kp_{13} 90–92 °C.

III A) $C_8H_{14}N_2O$, Kp_{10} 106–108 °C; B) $C_7H_{14}N_2O$, Kp_{11} 84–85 °C.

IV A) $C_8H_{17}NO_2$, Kp_{11} 114–118 °C; Acetylderivat: $C_{10}H_{19}NO_3$, Kp_{13} 116–120 °C. B) $C_7H_{17}NO_2$, Kp_{13} 88–92 °C; Acetylderivat: $C_9H_{19}NO_3$, Kp_{12} 94 °C.

V A) $C_8H_{17}NO_2$, Kp_{10} 98–100 °C; B) $C_8H_{17}NO_2$, Kp_{12} 73–75 °C.

Eingegangen am 26. März 1959 [Z 765]

¹⁾ VIII. Mittell. über Hydroxylamin-Derivate; VII. Mittell.: G. Zinner, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. (im Erscheinen). — ²⁾ G. Zinner, diese Ztschr. 69, 204 [1957]; Chem. Ber. 91, 302 [1958].

Guanin-cobalamin-Analogon, ein neuer Vitamin B₁₂-Faktor aus Faulschlamm¹⁾

Von Dr. W. FRIEDRICH und Prof. Dr. K. BERNHAUER

Aus dem Biochemischen Forschungslaboratorium der Aschaffenburger Zellstoffwerke A. G., Stockstadt a. M.

Aus 70 m³ Faulschlamm und 270 m³ Faulwasser der durch die Hefefabrik Pleser gespeisten Kläranlage Darmstadt-Eberstadt wurde bei der halotechnischen Cellulose-Chromatographie eine Fraktion gewonnen²⁾, aus der wir mit Hilfe von Ionenaustauschern und Elektrophorese u. a. ca. 800 mg einer neuen Vitamin-B₁₂-Art in kristallisierter Form isolierten. Sie ist in schwach saurem und neutralem pH-Gebiet neutral, unterscheidet sich papierchromatographisch wenig von den Faktoren G und H³⁾, ist mikrobiologisch etwas weniger aktiv als Pseudovitamin B₁₂ und ergibt durch hydrolytischen Abbau je 1 Mol Faktor B, Ribose, Phosphorsäure und Guanin. Das durch Cerhydroxyd-Abbau⁴⁾ gewonnene Nucleosid unterscheidet sich in seinem UV-Absorptionsspektrum praktisch nicht vom 7-Methylguanin⁵⁾. Demnach gehört diese neue B₁₂-Art in die Gruppe der üblichen „kompletten Cobalamine“ und unterscheidet sich eindeutig von dem amorphen Faktor-B-pyrophosphat-guanosin⁶⁾, in dem die Ribose nicht am N₇ der Base (wie bei den üblichen „kompletten Cobalaminen“), sondern am N₉ (also wie in den Nucleinsäuren) gebunden ist.

Mit dem Guanin-cobalamin-Analogon ist ein bis dahin noch fehlendes Glied in der Reihe der Purin-Analoga aufgefunden, dessen Existenz als Naturprodukt auch insofern überraschend erscheint, als es bisher nicht gelungen war, es auf biosynthetischem Weg herzustellen⁷⁾.

Eingegangen am 15. April 1959 [Z 768]

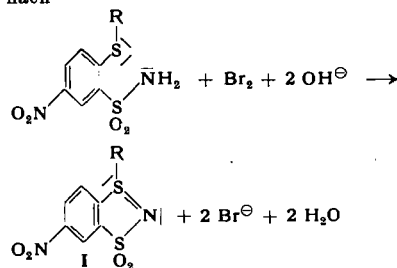
¹⁾ Zur Chemie und Biochemie der „Cobalamine“, 11. Mittell.: — 10. Mittell. W. Friedrich u. K. Bernhauer, diese Ztschr. 71, 283 [1959]. — ²⁾ Für deren Überlassung danken wir Dr. Hw. Dellweg. — ³⁾ F. B. Brown, J. C. Cain, D. E. Gant, L. F. J. Parker u. E. Lester Smith, Biochem. J. 59, 82 [1955]. — ⁴⁾ W. Friedrich u. K. Bernhauer, Chem. Ber. 89, 2507 [1956]. — ⁵⁾ B. Reiner u. S. Zamenhof, J. biol. Chemistry 228, 475 [1957]. — ⁶⁾ A. Di Marco, G. Borelli, A. Migliacci, P. Julita u. A. Minghetti, Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 33, 1513 [1957]. — ⁷⁾ K. Bernhauer u. W. Friedrich, diese Ztschr. 66, 776 [1954]; J. E. Ford, E. S. Holdsworth u. S. K. Kon, Biochem. J. 59, 86 [1955].

Darstellung eines neuartigen Ringsystems

Von Dr. ADOLF WAGNER
und Dipl.-Chem. ROLF BANHOLZER

Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der T. H. Stuttgart

Werden o-Alkyl- oder o-Aryl-mercaptobenzol-sulfonamide mit Brom und anschließend mit Alkali oder tert. Aminen umgesetzt, so bilden sich nach



in guten Ausbeuten cyclische Sulfin-imine. Diese 1-substituierten 5-Nitro-1H-1,3,2-benzodithiazol-3-dioxyde sind farblos und in Alkalien unlöslich. Sie zeigen im IR-Spektrum im Bereich von 935–980 K eine Bande, die auch bei den offenkettigen p-Toluolsulfonyl-sulfin-iminen auftritt, und die wir der $\text{S}=\text{N}$ -Gruppierung zuordnen. Daneben fehlen die Banden, die in den IR-Spektren der Ausgangsverbindungen der NH_2 -Gruppierung zugeordnet werden müssen.

Folgende Verbindungen (I) wurden dargestellt: $R = C_2H_5$ (77 %) Fp 156 °C; $n-C_4H_9$ (58 %) Fp 118 °C; $n-C_6H_{13}$ (63 %) Fp 116 °C; $n-C_8H_{17}$ (92 %) Fp 122 °C; tert.-Butyl (76 %) Fp 177–178 °C; C_6H_5 (92 %) Fp 261–262 °C; p-Tolyl (80 %) Fp 213–214 °C; Benzyl (72 %) Fp 168–169 °C; 5-Methyl-1-äthyl-1H-1,3,2-benzodithiazol-3-dioxyd (94 %) Fp 164 °C.

Eingegangen am 31. März 1959 [Z 762]

Alkylierte und arylierte Pyrone aus Carbonsäuren, Ketonen und Anhydriden

Von Dr. J. D. v. MIKUSCH¹⁾

Hauptlaboratorium der Margarine-Union GmbH., Hamburg-Harburg

Werden Fettsäureanhydride mit Borsäure, Borsäureanhydrid oder bestimmten organischen und anorganischen Borsäure-Derivaten am Rückflußkühler unter laufender Rückführung der dabei frei werdenden Fettsäuren in die Reaktionsmischung auf 220 bis 300 °C erhitzt, so bilden sich alkylierte Pyrone und Pyron-Isomere unter Abspaltung von CO_2 .

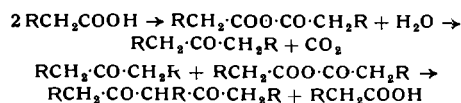
Aus Capronsäureanhydrid wird ein bei 210–230 °C/9 mm siedendes gelbliches Öl, $C_{23}H_{40}O_2$, erhalten, aus welchem bei niedriger Temperatur 2,6-Diamyl-3,5-dibutyl- γ -pyron (Fp ca. –12 °C; $n_D^{20} = 1,486$) kristallisiert. Propionsäureanhydrid gibt entspr. 2,6-Diäthyl-3,5-dimethyl- γ -pyron (Fp 38,7 °C). Daneben wurde durch Verseifen des Rohprodukts (im Gegensatz zum reinen γ -Pyron stets positive Verseifungszahl) und Ansäuern der Seifenlösung die dem α -Pyron entspr. ungesättigte Oxsäure $C_{11}H_{18}O_3$ (Fp 72 °C) erhalten.

Bei höher siedenden Fettsäuren, von der Capronsäure oder besser Caprylsäure aufwärts, gelingt die Umsetzung auch direkt an den freien Säuren, vorausgesetzt, daß man durch längeres lebhaftes Rückfluß-Sieden im guten Vakuum (evtl. in Gegenwart von inerten hochsiedenden Lösungsmitteln) und laufende, wirksame Entfernung des Reaktionswassers eine Anhydrid-Bildung in situ begünstigt nach:

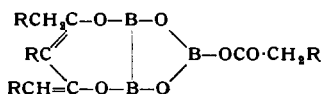


Die isolierten Zwischenprodukte weisen auf eine über Anhydrid, Keton und β -Diketon verlaufende Reaktion hin. So lieferten Capronsäureanhydrid allein oder Capron und Capronsäureanhydrid bei ca. 200 °C einen borsäure-haltigen Komplex, der bei der Hydrolyse 7-Butyl-tridekation-6,8 (Kp 130–132 °C/1 mm; $n_D^{20} = 1,448$) ergab. Bei höherer Temperatur reagiert das β -Diketon mit Capronsäureanhydrid oder Capronsäure zum $C_{23}H_{40}O_2$ (s. o.) weiter.

Sieht man vom Katalysator ab, der anhydrid- und ester-artige Zwischenprodukte bilden dürfte, so ist die Reaktionsfolge zunächst:



Das β -Diketon liegt in der Reaktionsmischung als Borsäure-Derivat, wahrscheinlich als Boroxol-di-enolester



vor, der bei der Hydrolyse β -Diketon und Fettsäure, beim thermischen Zerfall aber das Pyron unter Rückbildung von Borsäureanhydrid bildet.

Aus Benzoesäure wird derart nur Benzoesäureanhydrid erhalten. Dieses verliert selbst kein CO_2 , reagiert aber mit aliphatischen und aromatischen Ketonen weiter. Mit Capron gibt es 2.6-Diphe-

nyl-3.5-dibutyl- γ -pyron (Fp 113 °C), mit Diäthylketon 2.6-Diphenyl-3.5-dimethyl- γ -pyron (Fp 145 °C) und mit Dibenzylketon das Tetraphenyl- γ -pyron (Fp 283 °C).

Die γ -Pyron-Struktur der Verbindungen wurde u. a. durch Überführung in die 4-Thiopyrone sichergestellt, wie 2.6-Diphenyl-3.5-dibutyl-4-thiopyron (Fp 95 °C), welche die hierfür charakteristische Verschiebung des UV-Spektrums (λ_{max} ca. 350 m μ) zeigten²⁾.

Eingegangen am 26. März 1959 [Z 759]

¹⁾ Vgl. Vorträge auf dem Fatiepec-Kongreß, Luzern 1957, auf der GDCh-Tagung, Berlin 1957 u. die Referate in Farbe u. Lack 64, 17 [1958] sowie dieser Ztschr. 69, 738 [1957]. — ²⁾ Vgl. Franzosini, Traverso u. Senesi, Ann. Chim. 45, 128 [1955].

Versamlungsberichte

GDCh-Ortsverband Marl

am 18. Februar 1959

S. HÜNIG, Marburg/L.: *Synthesen mit Enaminen.*

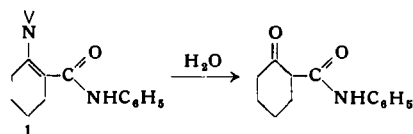
Aus Cyclohexanon und sek. Aminen darstellbare Enamine lassen sich mit Säurechloriden in hoher Ausbeute in 2-Acyl-cyclohexanone verwandeln¹⁾, die durch Alkali vorwiegend im Ring gespalten werden, so daß nach Reduktion der 7-Oxosäuren um 6 C-Atome verlängerte Carbonsäuren vorliegen²⁾.

Diese Methode der Kettenverlängerung ist auch auf Esterchloride von Dicarbonsäuren sowie auf Dicarbonsäure-dichloride anwendbar. Letztere werden von der Korksäure an aufwärts um 12 C-Atome verlängert. Die niederen Dicarbonsäure-dichloride (4 bis 6 C-Atome) führen nur zu einseitiger Verlängerung, da durch intramolekulare Acylierung ringgeschlossene Enolester entstehen. Auch die Kettenverlängerung ω -ungesättigter Säuren ist so möglich.

Die aus 2- und 4-Methyl-cyclohexanon sowie aus 3.5-Dimethyl-cyclohexanon erhältlichen Enamine geben in gleicher Weise methyl-verzweigte Carbonsäuren.

Alle Reaktionen lassen sich mit praktisch gleicher Ausbeute am Cyclopentanon ausführen, wodurch Carbonsäuren mit ungerader C-Zahl bequem zugänglich werden.

Cyclo-heptanon und Cyclo-octanon lassen sich mit mäßigen Ausbeuten in Enamine überführen und acylieren. Die erhaltenen 2-Acyl-cyclohexanone spalten jedoch mit Alkali lediglich den Acyl-Rest wieder ab. Dagegen verhält sich Cyclo-dodecanon wieder normal, so daß sich Carbonsäuren direkt um 12 C-Atome verlängern lassen.



¹⁾ Vgl. S. Hünig, E. Benzing u. E. Lücke, Chem. Ber. 90, 2833 [1957].

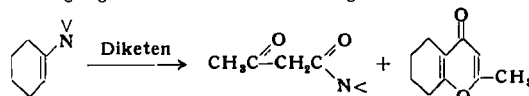
²⁾ Vgl. dieselben, ebenda 91, 129 [1958].

Rundschau

Bei einem pyroelektrischen Vorlesungsversuch mit flüssiger Luft geht K. Chusius von der Dewarschen Beobachtung aus, daß sich Uranylнитrat beim Abkühlen elektrisch stark auflädt und dadurch zum Klären von flüssiger Luft geeignet ist. Diese pyroelektrische Erscheinung läßt sich auch an Turmalin-Kristallen zeigen. Zum Vorlesungsversuch füllt man trübe flüssige Luft in zwei unversilberte Dewar-Gefäße. Hängt man in eins einen größeren Turmalin-Kristall, so klärt sich die Flüssigkeit darin in wenigen Minuten. Die Verunreinigungen werden von Entfernungen von mehreren cm angezogen und sammeln sich an den Ecken und Kanten der Bruchflächen des Kristalls als den Stellen größter elektrischer Feldstärke. Für die Praxis wird zum Klären von flüssiger Luft ein Beutel mit grobkörnigem Seignettesalz empfohlen. (Z. Elektrochem. 63, 12 [1959]). — Au. (Rd 617)

Die Ausscheidung an einer Versetzung untersuchen R. Bullough, R. C. Neuman, J. Wakefield und J. B. Willis. Wenn man Sili-cium-Kristalle mit einem Gehalt bis zu 10^{17} Aluminium-Atome/cm³ einige Stunden bei 1250 °C tempert, zeigt sich ultrarot-mikroskopisch eine Ausscheidungsphase in den Kristallen. In Proben ohne Versetzungen haben diese Ausscheidungen nadelförmige Gestalt und sind willkürlich verteilt; in Kristallen mit einer Versetzungs-

Die genannten Enamine addieren glatt Isocyanate und Senföle z. B. zu I, so daß auf diesem Wege Cyclanon-Carbonsäureamide bequem zugänglich sind. Mit überschüssigem Diketen kondensiert



sich 1-Morpholino-cyclohexen-(1) unter Amin-Abspaltung und Bildung von 65% 2-Methyl-tetrahydrochromon. [VB 177]

am 18. März 1959

H. W. KOHLSCHÜTTER, Darmstadt: *Über kompakt-disperse Stoffe und deren Anwendung in Trennsäulen.*

Fortsetzung des Berichtes über chemische Vorgänge in Trennsäulen³⁾. Neue Teil-Ergebnisse: 1. Beim Durchfluß endlicher Volumina von Chlorid- bzw. Sulfat-Lösungen ist die Transportgeschwindigkeit für Cl^- bzw. SO_4^{2-} (gemessen an der Anionenfront bei gleichem p_H des Lösungsmittels und äquivalenten Konzentrationen) in der Eisenhydroxyd-Säule abhängig, in der Silicagelsäule dagegen unabhängig von der Art des Kations (Na^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+}).

Eisenhydroxyd-Säule (p_H ca. 6): $\text{Cl}^- = \text{Br}^- = \text{I}^-$; $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} \gg \text{PO}_4^{3-}$ (Gegenionen Na^+). $\text{Cl}^- (\text{Na}^+) > \text{Cl}^- (\text{Mg}^{2+}) > \text{Cl}^- (\text{Cu}^{2+})$, $\text{SO}_4^{2-} (\text{Na}^+) > \text{SO}_4^{2-} (\text{Mg}^{2+}) \gg \text{SO}_4^{2-} (\text{Cu}^{2+})$.

Silicagel-Säule (p_H ca. 6): $\text{Cl}^- (\text{Na}^+) = \text{SO}_4^{2-} (\text{Na}^+)$. $\text{Cl}^- (\text{Na}^+) = \text{Cl}^- (\text{Mg}^{2+}) = \text{Cl}^- (\text{Cu}^{2+})$. $\text{SO}_4^{2-} (\text{Na}^+) = \text{SO}_4^{2-} (\text{Mg}^{2+}) = \text{SO}_4^{2-} (\text{Cu}^{2+})$.

Die Unterschiede der Transportgeschwindigkeit der Ionen werden verursacht durch spezifische chemische Funktionen der Gerüstsubstanz der Säulen.

2. An der Silicagelsäule ist aus acetat-gepufferter Lösung die Trennung $\text{Ti}^{III}/\text{Fe}^{II}$ möglich; Ti^{III} wird adsorbiert. Eine mit Ti^{III} beladene Silicagelsäule reduziert Fe^{III} ; sie kann als Reduktions-säule angewandt werden. [VB 178]

³⁾ Mitarbeiter: H. Getrost, G. Hofmann u. H. Stamm. Vgl. auch diese Ztschr. 70, 661 [1958], 71, 247 [1959] und Z. analyt. Chem. 166, 262 [1959].

dichte von 10^8 bis $10^4/\text{cm}^2$ treten sie fast nur an den Versetzungslinien auf, längs denen sie perlchnurartig aufgereiht erscheinen. Als Mechanismus für das Wachstum wird angenommen, daß die Verunreinigungsatome an der Versetzungslinie eine hohe Beweglichkeit besitzen. Hat sich einmal ein Ausscheidungskeim gebildet, so wandern die Verunreinigungen rasch zu diesen Keimen hin; da die Ausscheidungsphase nur einen kleinen Teil der Gesamtlänge der Versetzungslinie beansprucht, ist die Verunreinigungs-konzentration an der Versetzungslinie praktisch gleich Null. Daß der Transport zur Versetzungslinie im wesentlichen durch Diffusion erfolgt, wird durch die beobachtete Zylindersymmetrie der Konzentration um die Versetzung herum nahegelegt. (Nature [London] 183, 34 [1959]). — Wk. (Rd 620)

Zirkular-Gas-Chromatographie heißt eine Abwandlung bekannter gaschromatographischer Verfahren, bei der man nach R. S. Porter und J. F. Johnson statt der üblichen gestreckten eine kreisförmig in sich zurücklaufende Säule verwendet. An zwei gegenüberliegenden Stellen des Kreises befinden sich Eintrittsstelle und Pumpe für das zu trennende Gemisch sowie Detektor und Austrittsstelle der getrennten Stoffe. Vorteile dieser Anordnung sind: 1. man kann leichtflüchtige Stoffe als stationäre Phasen verwenden