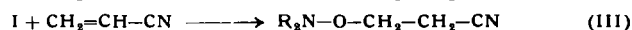
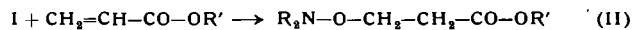


## O-Alkylierung von Hydroxylaminen durch Additionsreaktionen<sup>1)</sup>

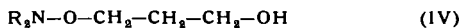
Von Dozent Dr. G. ZINNER

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

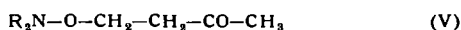
N,N-Dialkyl-hydroxylamine  $R_2N-OH$  (I) lassen sich wie an Keten<sup>2)</sup> auch an solche  $C=C$ -Doppelbindungen anlagern, die durch nachbarständige Gruppen aktiviert sind. Dabei entstehen äther-lösliche und im Wasserstrahlvakuum destillierbare O-substituierte Hydroxylamine:



Mit  $LiAlH_4$  gibt II  $\gamma$ -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; Acetylerster:  $C_{10}H_{19}NO_3$ ,  $Kp_{13}$  116–120 °C. B)  $C_7H_{17}NO_2$ ,  $Kp_{13}$  88–92 °C; Acetylerster:  $C_9H_{19}NO_3$ ,  $Kp_{12}$  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]

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

## Guanin-cobalamin-Analogon, ein neuer Vitamin B<sub>12</sub>-Faktor aus Faulschlamm<sup>1)</sup>

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

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

Aus 70 m<sup>3</sup> Faulschlamm und 270 m<sup>3</sup> Faulwasser der durch die Hefefabrik Pleser gespeisten Kläranlage Darmstadt-Eberstadt wurde bei der halotechnischen Cellulose-Chromatographie eine Fraktion gewonnen<sup>2)</sup>, aus der wir mit Hilfe von Ionenaustauschern und Elektrophorese u. a. ca. 800 mg einer neuen Vitamin-B<sub>12</sub>-Art in kristallisierter Form isolierten. Sie ist in schwach saurem und neutralem pH-Gebiet neutral, unterscheidet sich papierchromatographisch wenig von den Faktoren G und H<sup>3)</sup>, ist mikrobiologisch etwas weniger aktiv als Pseudovitamin B<sub>12</sub> und ergibt durch hydrolytischen Abbau je 1 Mol Faktor B, Ribose, Phosphorsäure und Guanin. Das durch Cerhydroxyd-Abbau<sup>4)</sup> gewonnene Nucleosid unterscheidet sich in seinem UV-Absorptionsspektrum praktisch nicht vom 7-Methylguanin<sup>5)</sup>. Demnach gehört diese neue B<sub>12</sub>-Art in die Gruppe der üblichen „kompletten Cobalamine“ und unterscheidet sich eindeutig von dem amorphen Faktor-B-pyrophosphat-guanosin<sup>6)</sup>, in dem die Ribose nicht am N<sub>7</sub> der Base (wie bei den üblichen „kompletten Cobalaminen“), sondern am N<sub>9</sub> (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 herzustellen<sup>7)</sup>.

Eingegangen am 15. April 1959 [Z 768]

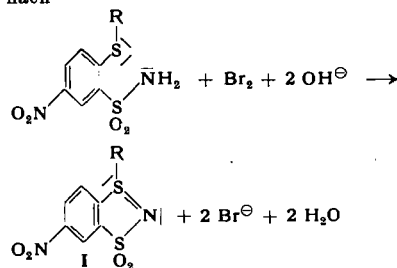
<sup>1)</sup> Zur Chemie und Biochemie der „Cobalamine“, 11. Mittell.: — 10. Mittell. W. Friedrich u. K. Bernhauer, diese Ztschr. 71, 283 [1959]. — <sup>2)</sup> Für deren Überlassung danken wir Dr. Hw. Dellweg. — <sup>3)</sup> F. B. Brown, J. C. Cain, D. E. Gant, L. F. J. Parker u. E. Lester Smith,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

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- $\gamma$ -pyron (Fp ca. –12 °C;  $n_D^{20} = 1,486$ ) kristallisiert. Propionsäureanhydrid gibt entspr. 2,6-Diäthyl-3,5-dimethyl- $\gamma$ -pyron (Fp 38,7 °C). Daneben wurde durch Verseifen des Rohprodukts (im Gegensatz zum reinen  $\gamma$ -Pyron stets positive Verseifungszahl) und Ansäuern der Seifenlösung die dem  $\alpha$ -Pyron entspr. ungesättigte Oxysäure  $C_{11}H_{18}O_3$  (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  $\beta$ -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  $\beta$ -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:

