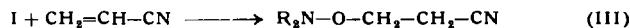
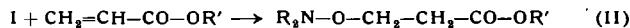


O-Alkylierung von Hydroxylaminen durch Additionsreaktionen¹⁾

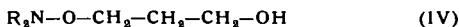
Von Dozent Dr. G. ZINNER

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

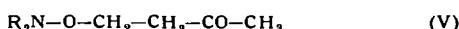
N,N-Dialkyl-hydroxylamine R_2N-OH (I) lassen sich wie an Keten²⁾ auch an solche C=C-Doppelbindungen anlagern, die durch nachbarständige Gruppen aktiviert sind. Dabei entstehen äther-lösliche und im Wasserstrahlvakuum destillierbare O-substituierte Hydroxylamine:



Mit $LiAlH_4$ gibt II γ -Dialkylaminoxy-propanole (IV).



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



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

II A) $R' = CH_3$: $C_9H_{11}NO_3$, 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; Acetylester: $C_{10}H_{19}NO_3$, Kp_{12} 116–120 °C. B) $C_7H_{17}NO_2$, Kp_{13} 88–92 °C; Acetylester: $C_9H_{19}NO_3$, Kp_{12} 94 °C.

V A) $C_9H_{17}NO_2$, Kp_{10} 98–100 °C; B) $C_8H_{17}NO_2$, Kp_{12} 73–75 °C.

Ein eingegangen am 26. März 1959 [Z 765]

¹⁾ VIII. Mitteil. über Hydroxylamin-Derivate; VII. Mittell.: G. Zinner, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. 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 halbtechnischen 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 N₉ der Base (wie bei den üblichen „kompletten Cobalaminen“), sondern am N₉ (also wie in den Nucleosäuren) 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⁾.

Ein eingegangen am 15. April 1959 [Z 768]

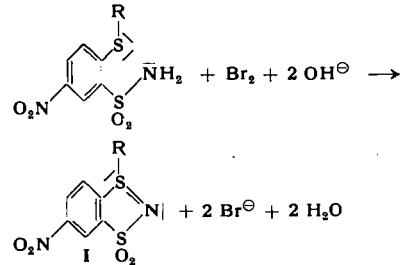
¹⁾ Zur Chemie und Biochemie der „Cobalamine“, 11. Mittell.: — 10. Mittell. W. Friedrich u. K. Bernhauer, diese Ztschr. 71, 283 [1959]. — ²⁾ Für deren Überlassung danken wir Dr. H. Dellweg. — ³⁾ F. B. Brown, J. C. Cain, D. E. Gant, L. F. J. Parker u. E. Lester Smith, Biochem. J. 59, 82 [1955]. — ⁴⁾ W. 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. Boretti, 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-mercaptopbenzol-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-1*H*-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-1-*H*-1,3,2-benzodithiazol-3-dioxyd (94 %) Fp 164 °C.

Ein eingegangen am 31. März 1959 [Z 762]

Alkylierte und arylierte Pyrone aus Carbonsäuren, Ketonen und Anhydriden

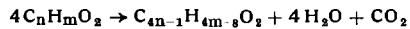
Von Dr. J. D. v. MIKUSCH¹⁾

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, $C_{22}H_{40}O_2$, erhalten, aus welchem bei niedriger Temperatur 2,6-Diamyl-3,5-dibutyl- γ -pyron (Fp ca. -12 °C; $nD^20 = 1,486$) 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 Verseifenzahl) 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 internen 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 liefern Capronsäureanhydrid allein oder Capron und Capronsäureanhydrid bei ca. 200 °C einen borsäure-haltigen Komplex, der bei der Hydrolyse 7-Butyl-tridekadion-6,8 (Kp 130–132 °C/1 mm; $nD^20 = 1,448$) 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:

