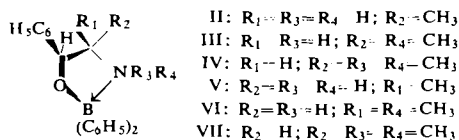


Pseudo-norephedrin, Pseudo-ephedrin und Pseudo-N-methylephedrin setzen sich mit I schneller zu den Boroxazolidinen II, III und IV um, als die entspr. Verbindungen der Ephedrin-Reihe: Norephedrin, Ephedrin und N-Methylephedrin zu V, VI und VII. In den solvolysebeständigeren Heteroringen II, III und IV stehen die Methylgruppe an C₄ und die Phenylgruppe an C₅ in trans-, in den weniger beständigen Heteroringen V, VI und VII in cis-Stellung:



Aus Cinchonin und aus Chinidin werden durch Umsetzung mit I hydrolysebeständige Boroxazolidine erhalten, wodurch die quasi cis-Stellung von OH-Gruppe und Chinuclidin-Stickstoff bewiesen wird. Cinchonidin und Chinin, mit quasi trans-Anordnung von OH und N lassen sich nicht mit I umsetzen.

Pseudotropin ergibt mit I erwartungsgemäß ein Tetrahydroboroxazin. Die Bildung eines entspr. Derivates aus Tropin ist in Übereinstimmung mit der trans-Anordnung von OH- und N-Methyl-Gruppe nicht möglich.

Cevin und Veracevin bilden mit I kristalline Umsetzungsprodukte bisher unbekannter Ringgröße. Voraussetzung für das Entstehen eines Fünfringes ist die axiale Anordnung der OH-Gruppe an C₂₀, für die Bildung eines Sechsringes die axiale Anordnung des OH an C₁₇.

Antimycotisch wirksame Hydroxybenzamide

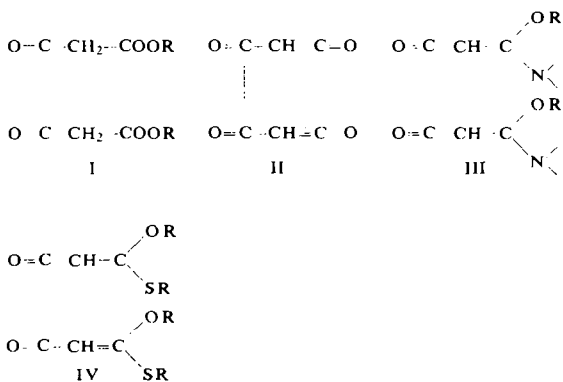
H. Schönenberger (gemeinsam mit J. Holzheu), München

Es wurden o-, m- und p-Hydroxy-benzalkylamide und Hydroxy-benzanilide mit Halogensubstituenten im Anilin-Ring synthetisiert und auf fungistatische Wirksamkeit geprüft. Wegen ihrer hohen Wirksamkeit sind die im Anilin-Ring mit Halogen substituierten o-, m- und p-Hydroxybenzanilide besonders interessant. Ihre fungistatische Wirkung ist von der Stellung der Hydroxyl-Gruppe und der Halogenatome abhängig. Am wirksamsten sind Verbindungen, deren Hydroxyl-Gruppe in o-Stellung und deren Halogenatome in 3- und 4-Position im Anilin-Ring stehen. Durch Einbau eines zweiten Halogenatoms in den Anilin-Ring lassen sich bei den m- und p-Hydroxy-benzaniliden wie bei Salicylaniliden erhebliche Wirkungssteigerungen erzielen.

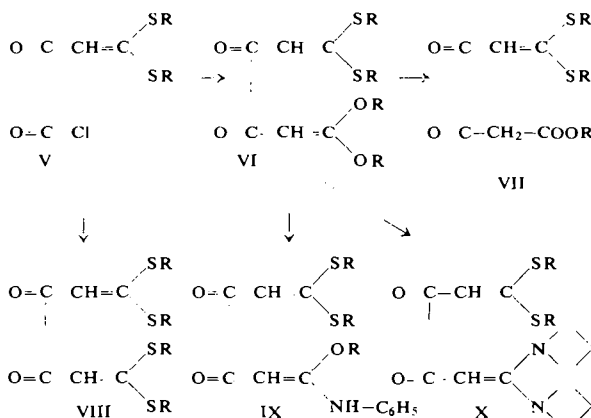
Über Derivate der Ketipinsäure

H.-D. Stachel, Marburg/Lahn

Nur wenige Derivate der Ketipinsäure (3,4-Diketoadipinsäure) (I) waren bisher bekannt. Neue Zugänge zu Ketipinaten ergaben sich durch Synthese einiger Derivate des Oxalylketens (II). Oxalylketen selbst und das O,N-Acetal III liefern



ten die bisher unbekannten Amide der Ketipinsäure. Auch das Oxalyl-keten-O,S-acetal IV wurde gewonnen.

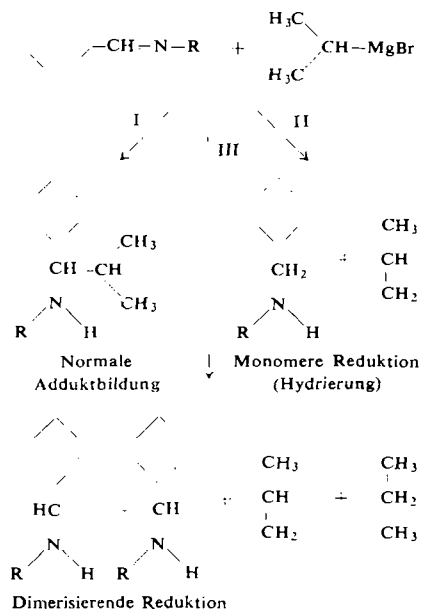


Das Mercaptal VIII entsteht in zwei Reaktionsstufen aus Oxalylchlorid und Ketenmercaptal. Die erste Reaktionsphase liefert das Säurechlorid V, das man als Derivat der Brenztraubensäure oder der Oxalelessigsäure auffassen kann. Mit Ketenacetal bildet V das gemischte Mercaptalacetal des Oxalylketens VI, aus dem sich die N-Analogen IX und X herstellen lassen. Bei der partiellen Hydrolyse von VI kommt man zum β -Ketoester VII.

Reaktionen von Schiffchen Basen mit Grignard-Verbindungen und ihre Beeinflussung durch Metallsalze

H. Thies, München (gemeinsam mit H. Schönenberger, A. Zeller und K. Borah)

Bei der Umsetzung von Schiffchen Basen vom Typ der Benzylidenalkylamine mit Grignard-Verbindungen werden in Anwesenheit von Ionen der Übergangsmetalle aus der 6., 7. und 8. Gruppe des Periodensystems die Nebenreaktionen der „monomeren Reduktion“ (II) und der „dimerisierenden Reduktion“ (III) gegenüber der normalen Adduktbildung (I)



stark gefördert. Mn^{2+} begünstigt ausschließlich die „dimerisierende Reduktion“, während Co^{2+} und Fe^{2+} und in geringerem Ausmaß auch Ni^{2+} die „monomere Reduktion“ und Cr^{3+} schließlich beide Reduktionswege fördernd beeinflussen. Die stärkste katalytische Wirkung entfaltet Co^{2+} , das die ausschließliche Bildung von „monomerem Reduktionsprodukt“ veranlaßt, während bei den übrigen Ionen stets noch normales Addukt mit gebildet wird.