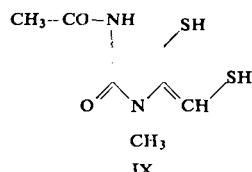


Bei der Umsetzung des Sulfonesters VIII mit NaSH in Alkohol bildet sich Dihydrothiolutin (IX), das mit Jod zu Thiolutin (I) dehydriert wurde. Die Umwandlung natürlichen Thiolutins in Aureothricin und iso-Butyro-pyrrothin durch Amidhydrolyse und Acylierung ist bereits beschrieben [3, 5]. -- Holomycin wurde analog ausgehend von Serinaldehydacet-ester aufgebaut.



Eingegangen am 21. Februar 1962 [Z 242]

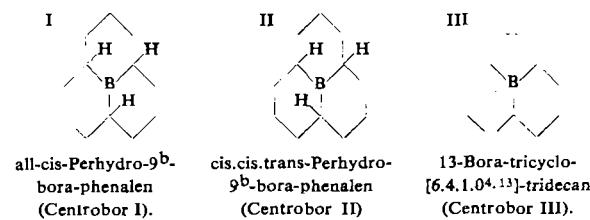
- [1] W. D. Celmer u. J. A. Solomons, J. Amer. chem. Soc. 77, 2861 (1955); Angew. Chem. 66, 745 (1954); Übersicht: Merck u. Co. Index, 7. Aufl. S. 1038.
  - [2] H. Umezawa u. a., Jap. Med. J. I, 512 (1948); Übersicht: Merck u. Co. Index, 7. Aufl. S. 112.
  - [3] D. S. Bhate u. a., Experientia [Basel] 16, 504 (1960).
  - [4] L. Ettlinger, E. Gäumann, R. Hüttler, W. Keller-Schierlein, F. Kradolfer, L. Neipp, V. Prelog u. H. Zähner, Helv. Chim. Acta XLII, 563 (1959).
  - [5] W. D. Celmer u. J. A. Solomons, Antibiotics Annual 1953 bis 1954, 622.

## Isomere des Perhydro-9<sup>b</sup>-bora-phenalens

Von Dipl.-Chem. G. Rotermund und Dr. R. Köster

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Wir konnten drei Isomere des Perhydro-9b-bora-phenolens [1] mit der Formel C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>B rein darstellen. Die Verbindungen lassen sich destillativ voneinander trennen und unterscheiden sich in ihren physikalischen (vgl. Tabelle) sowie teilweise auch in ihren chemischen Eigenschaften.

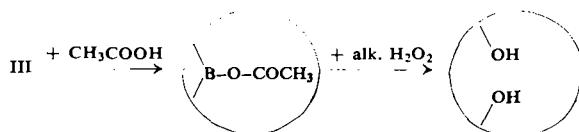


I erhält man bei der Hydroborierung von all-trans-Cyclododecatrien-(1.5.9) mit N-Triäthylborazan [1] bzw. Äthylboran [2] sowie bei der Pyrolyse von Bortri-cyclododecyl [3].

II bildet sich quantitativ bei der thermischen Isomerisation von I in Gegenwart von Trialkylamin (z. B. Triäthylamin) und Wasserstoff unter Druck oberhalb 200 °C (Hydrierungs-/Dehydrierungs-Gleichgewichte). II entsteht auch in geringerer Menge bei der Pyrolyse der durch Hydroborierung von Cyclododecatrienen sich bildenden polymeren Nebenprodukte (Dehydroborierungs-/Hydroborierungs-Gleichgewichte). I und II, die sich in ihren IR-Spektren charakteristisch von einander unterscheiden, sind autoxydabel. II ist jedoch gegenüber verschiedenen Agentien stabiler als I. Während II bei 150–200 °C von Äthylen (Verdrängungsreaktionen) [4] praktisch nicht und von Wasserstoff unter Druck (Hydrierung der B–C-Bindungen) [5] nur langsam angegriffen wird, reagiert I im wesentlichen so, wie dies von den Bortrialkylen  $\text{BR}_3$  her bekannt ist.

III entsteht zu etwa 30–40 % neben I aus trans.trans.cis-Cyclododecatrien-(1.5.9) und N-Triäthylborazan [1,6]. Um 200 °C isomerisiert sich III in I. Durch partielle Acetylolyse [7]

und anschließende Oxydation mit alkalischem  $H_2O_2$  erhält man aus III drei Cyclododecandiole, die gaschromatographisch als Diacetate getrennt wurden.



Wir vermuten, daß es sich bei III um die all-cis-Form der vier möglichen cis.trans-Isomeren handelt.

Centrobor	K <sub>p</sub> (°C/Torr)	F <sub>p</sub> (°C)	d <sub>4</sub> <sup>35</sup>	n <sub>D</sub> <sup>35</sup>
I	115/10	—	0,9357 <sub>1</sub>	1,5100
II	113,5/10	+ 31	0,9220	1,5029
III	113/10	—	0,9219 <sub>6</sub>	1,5058

Tabelle 1. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>-B-Isomere

Eingegangen am 2. April 1962 [Z. 250]

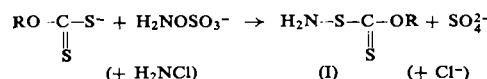
- [1] R. Köster, Angew. Chem. 69, 684 (1957).
  - [2] R. Köster u. G. Griaznov, Angew. Chem. 73, 171 (1961).
  - [3] R. Köster u. G. Rotermund, Angew. Chem. 74, 252 (1962).
  - [4] R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 618, 31 (1958).
  - [5] R. Köster, G. Bruno u. P. Binger, Liebigs Ann. Chem. 644, 1 (1961).
  - [6] N. N. Greenwood u. J. H. Morris (J. Chem. Soc. 1960, 2922; Proc. Chem. Soc. 1960, 25) hatten demnach für ihre Untersuchungen keine reine Centrobor-Verbindung; vgl. Angew. Chem. 72, 328, 792 (1960).
  - [7] P. Heimbach, Dissertation, T. H. Aachen 1960.

## **Thiohydroxylamin-S-monothiocarboxylate**

Von Dr. R. Gössl

Institut für Anorganische Chemie  
der Universität Erlangen-Nürnberg

Xanthogenate liefern mit Hydroxylamin-O-sulfonat oder Monochloramin in wässriger Lösung bei 0 °C bis +10 °C rasch und fast quantitativ Derivate des Thiohydroxylamins (I), Thiohydroxylamin-S-monothiocarboxylate [1].



Die in der Tabelle angeführten Verbindungen I sind schwach gelbe, in Wasser schwer und in organischen Solventien leicht lösliche Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur in wenigen Tagen unter S-Abspaltung in Thiocarbamidsäure-O-alkylester,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{OR}$ , übergehen. Sie oxydieren HJ und binden mit Basen ( $\text{OR}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , Amin) in Dimethylformamid, Aceton oder Alkohol vorübergehend blaue bis rote Lösungen. Die Aminogruppe ist zur Kondensation mit Aldehyden fähig; besonders leicht werden die gut kristallisierenden und beständigen Thioxoimderivate des Salicylaldehyds,  $\text{RO}-\text{CS}-\text{S}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ , (II), erhalten.

	I	II	
R	Kp °C/Torr	d <sup>25</sup>	Fp °C
CH <sub>3</sub>	41/0,15	1,29	96
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	54/0,4	1,21	73
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	62/0,4	1,15	101
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	49/0,1	1,13	67
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	78/0,5	1,12	72

Eingegangen am 27. März 1962 [Z 249]

- [1] Bezeichnung analog zu den aus Thiosulfaten erhältlichen Thiohydroxylamin-S-sulfonaten,  $\text{H}_2\text{N}-\text{S}-\text{SO}_3^-$ : R. Gösl u. A. Meuwissen, Z. anorg. allg. Chemie, im Druck.