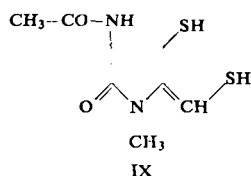


Bei der Umsetzung des Sulfonylsters VIII mit NaSH in Alkohol bildet sich Dihydrothiolutin (IX), das mit Jod zu Thiolutin (I) dehydriert wurde. Die Umwandlung natürlichen Thiolutins in Aureothricin und iso-Butyro-pyrrothin durch Amidhydrolyse und Acylierung ist bereits beschrieben [3, 5]. — Holomycin wurde analog ausgehend von Serinaldehyd-acetal-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. 1, 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. Gümman, R. Hütter, W. Keller-Schierlein, F. Kradolfer, L. Neipp, V. Prelog u. H. Zähner, Helv. Chim. Acta XLII, 563 (1959).

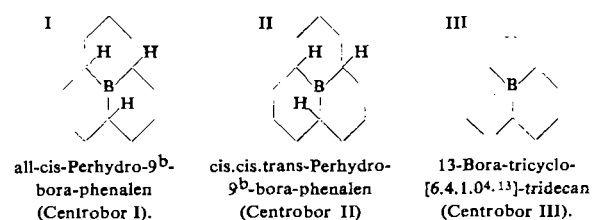
[5] W. D. Celmer u. J. A. Solomons, Antibiotics Annual 1953 bis 1954, 622.

## 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-9<sup>b</sup>-bora-phenalens [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.

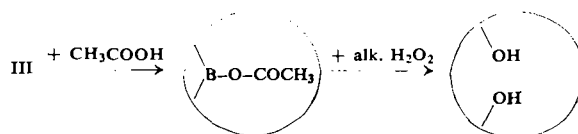


I erhält man bei der Hydroborierung von all-trans-Cyclododecatrien-(1.5.9) mit N-Triäthylborazan [1] bzw. Äthyl-diboran [2] sowie bei der Pyrolyse von Bortri-cyclododecyl [3].

II bildet sich quantitativ bei der thermischen Isomerisation von I in Gegenwart von Triäthylamin (z. B. Triäthylamin) und Wasserstoff unter Druck oberhalb 200 °C (Hydrierungs/Dehydrierungs-Gleichgewichte). II entsteht auch in geringer Menge bei der Pyrolyse der durch Hydroborierung von Cyclododecatrien sich bildenden polymeren Nebenprodukte (Dehydroborierungs/Hydroborierungs-Gleichgewichte). I und II, die sich in ihren IR-Spektren charakteristisch voneinander 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 BR<sub>3</sub> 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 Acetolyse [7]

und anschließende Oxydation mit alkalischem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erhält man aus III drei Cyclododecandiol, 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	Kp (°C/Torr)	Fp (°C)	d <sub>4</sub> <sup>25</sup>	n <sub>D</sub> <sup>25</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>21</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).

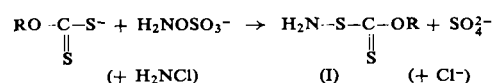
[7] P. Heimbach, Dissertation, T.H. Aachen 1960.

## Thiohydroxylamin-S-monothiocarboxylate

Von Dr. R. Gösl

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, H<sub>2</sub>N–CS–OR, übergehen. Sie oxydieren HJ und bilden mit Basen (OR<sup>−</sup>, OH<sup>−</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2−</sup>, 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 Thiooximderivate des Salicylaldehyds, RO–CS–S–N=CH–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–OH, (II), erhalten.

	I		II
R	Kp °C/Torr	d <sub>25</sub>	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, H<sub>2</sub>N–S–SO<sub>3</sub><sup>−</sup>: R. Gösl u. A. Meuwesen, Z. anorg. allg. Chemie, im Druck.