

Analog wurde Diphenylacetonitril metalliert und umgesetzt. 1-Äthoxycarbonyl-2-imino-3.3-diphenylpyrrolidin (3) [Ausbeute 24%, Fp = 148–150 °C,  $\nu_{N-H}$  in KBr: 3320  $\text{cm}^{-1}$ , in  $\text{CCl}_4$ : 3335  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=N}$  und  $\nu_{C=O}$  ca. 1650  $\text{cm}^{-1}$  und 1608  $\text{cm}^{-1}$ ] läßt sich alkalisch zum 2-Imino-3.3-diphenylpyrrolidin [Fp = 213–213,5 °C,  $\nu_{C=N}$  = 1663  $\text{cm}^{-1}$  (KBr)] verseifen, das bei der Bildung von (3) auch direkt mit 3,5% Ausbeute als Nebenprodukt entsteht.

Eingegangen am 20. April 1965 [Z 968]

[1] Ringöffnung mit einer N-Base: G. E. Ham, J. org. Chemistry 29, 3052 (1964).

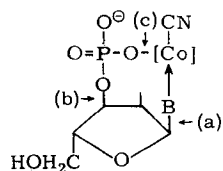
## Verlauf der mikrobiellen Umwandlung von Cobalamin-Analogen in Vitamin B<sub>12</sub> [1]

Von Dr. P. Renz

Lehrstuhl für Biochemie und Biotechnologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

Herrn Prof. K. Bernhauer zum 65. Geburtstag gewidmet

Cobamide mit verschiedenen Benzimidazol- oder Purinbasen [z. B. (2) und (3)] werden durch *Propionibacterium shermanii* in Gegenwart von 5.6-Dimethylbenzimidazol in Vitamin B<sub>12</sub> (1) umgewandelt [2].



(1), B = 5.6-Dimethylbenzimidazol  
(2), B = Adenin  
(3), B = Benzimidazol  
[Co] = Cobinamid-Teil

Dabei bleibt die Bindung (c) erhalten, denn nach der Umwandlung von [32P]-Adenincobamid (2) [3] in (1) durch *P. shermanii* [2] findet man 93,5% der Radioaktivität in (1). Um zwischen den noch möglichen Spaltstellen (a) und (b) zu entscheiden, synthetisierten wir aus Cobinamid, Benzimidazol und [u-<sup>14</sup>C]-D-Glucose mit *P. shermanii* <sup>14</sup>C-markiertes Benzimidazolcobamid (3). Durch Cer-Abbau [5] wurde bewiesen, daß sich die gesamte Radioaktivität [4264 Imp./ (min·mg)] im Riboseteil befand.

*P. shermanii* bildet [2] aus <sup>14</sup>C-markiertem (3) nicht radioaktives Vitamin B<sub>12</sub> (1). Während der Umwandlung muß also die Bindung (b) gespalten werden. Offenbar wird das gesamte Nucleosid durch vorgebildetes  $\alpha$ -Ribazol ersetzt.

Dem entspricht, daß man  $\alpha$ -Ribazol in Kulturen [6] von *P. shermanii* und  $\alpha$ -Ribazol-5-phosphat in Extrakten [7] dieses Organismus nachgewiesen hat.

Eingegangen am 20. April 1965 [Z 977]  
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] VII. Mitteilung über Biosynthesen in der Cobalamin-Reihe. – VI. Mitteilung: K. Bernhauer, E. Becher, G. Gross u. G. Wilharm, Biochem. Z. 332, 562 (1960).

[2] K. Bernhauer, E. Becher u. G. Wilharm, Arch. Biochem. Biophysics 83, 248 (1959).

[3] Aus <sup>32</sup>P-Cobinamid-phosphat [4] mit *P. arabinosum* synthetisiert.

[4] F. Wagner, Biochem. Z. 336, 99 (1962); F. Wagner u. D. Glatzle, Biochem. Z., im Druck.

[5] W. Friedrich u. K. Bernhauer, Chem. Ber. 89, 2507 (1956).

[6] H. C. Friedmann u. D. L. Harris, Biochem. biophys. Res. Commun. 8, 164 (1962).

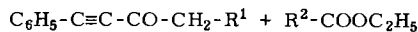
[7] H. C. Friedmann u. D. L. Harris, J. biol. Chemistry 240, 406 (1965).

## Eine neue Synthese von $\gamma$ -Pyronen

Von Dipl.-Chem. H. Schiefer und Prof. Dr. G. Henseke

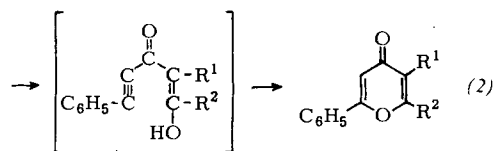
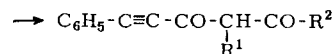
Institut für Organische Chemie  
der Bergakademie Freiberg/Sa.

Bei der Acylierung von Phenyläthynyl-ketonen (1) mit Carbonsäureestern in Gegenwart stark basischer Kondensationsmittel entstehen  $\beta$ -Diketone, die beim Freisetzen aus ihren Natriumsalzen in den meisten Fällen sofort zu  $\gamma$ -Pyronderivaten (2a)–(2g) cyclisieren.



(1a), R<sup>1</sup> = H

(1b), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>



|      | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>                   | Lösungsmittel | Kondensationsmittel              | T [°C] | Ausb. [%] | Fp [°C]     | Lit.  |
|------|-----------------|----------------------------------|---------------|----------------------------------|--------|-----------|-------------|-------|
| (2a) | H               | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Alkohol       | NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | –15    | 75        | 118–119     | [1]   |
| (2b) | H               | COOH                             | Äther         | NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | –15    | 80        | 238 (Zers.) | [1]   |
| (2c) | H               | H                                | Äther         | NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 0      | 40        | 103–104     | [1]   |
| (2d) | H               | CH <sub>3</sub>                  | Äther         | NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 0      | 25        | 86–87       | [1,2] |
| (2e) | H               | CHCl <sub>2</sub>                | Äther         | Na                               | –15    | 50        | 141–142     |       |
| (2f) | CH <sub>3</sub> | H                                | Äther         | NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | –15    | 45        | 132–133     | [3]   |
| (2g) | CH <sub>3</sub> | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Alkohol       | NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 0      | 40        | 127–128     |       |
| (2h) | CH <sub>3</sub> | COOH                             | [a]           |                                  |        |           | 280 (Zers.) |       |
| (2i) | H               | CH <sub>2</sub> Cl               | [b]           |                                  |        | 90        | 124–125     |       |
| (2j) | H               | CHO                              | [c]           |                                  |        |           | 121–122     |       |

[a] Aus (2g) durch Verseifung mit konz. HCl.

[b] Aus (2e) durch einstündiges Kochen mit SnCl<sub>2</sub> in essigsaurer Lösung.

[c] Aus (2i) über das Pyridiniumsalz (Fp = 223–224 °C, Zers.) und das Nitron (Fp = 207 °C, Zers.).

Die Reaktionspartner (1 Mol Keton, 2 Mol Ester) werden im Verlauf von 1–4 Std. unter Rühren zum Kondensationsmittel (2 Mol) getropft. Das Gemisch bleibt 1–2 Tage bei 0 °C stehen. Die alkoholischen Lösungen werden mit alkoholischer Schwefelsäure angesäuert, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Bei Verwendung von alkoholfreiem Natriumäthylat oder Natrium in Äther wird mit Wasser zerlegt und das Pyron durch Ansäuern, Ätherextraktion und Vakuumsublimation des Rückstandes, der beim Abdestillieren des Äthers verbleibt, isoliert. (2c) isoliert man als Pikrat durch Kochen der  $\beta$ -Dicarbonylverbindung mit Pikrinsäure in Äthanol.

Die Chloratome in (2e) sind sehr fest gebunden und werden nur unter energischen Bedingungen (z. B. mit Alkalien) bei gleichzeitiger Ringöffnung abgespalten. Bei der katalytischen Reduktion von (2e) an Pd-Kohle in Alkohol entsteht in 90-proz. Ausbeute (2d).

Eingegangen am 8. April und 3. Mai 1965 [Z 976]

[1] W. Borsche u. W. Peter, Liebigs Ann. Chem. 453, 148 (1927).

[2] S. Ruhemann, J. chem. Soc. (London) 93, 431 (1908).

[3] W. Parker, R. A. Raphael u. D. I. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1958, 3871.