

(38)] ist dann erleichtert; deshalb eignet sich diese Variante vor allem für die Umsetzung reaktionsträger Carbonylverbindungen. Sie bietet aber der Thiolierung von (38) gegenüber wenig präparative Vorteile. (Thiophene vom Typ (40) entstehen auch bei der Reaktion von α -Mercaptoketonen mit Nitrilen mit aktiver Methylen-

[101] K. Gewald, Angew. Chem. 73, 114 (1961); Chem. Ber. 98, 3571 (1965).

gruppe^[101].) Die sich vom Cyclohexanon ableitenden 4,5-Tetramethylen-thiophene (40) lassen sich als Acylderivate bei höheren Temperaturen mit Schwefel glatt dehydrieren und eröffnen damit einen neuen Weg zu 2-Amino-benzo[b]thiophen-Derivaten^[99,102].

Eingegangen am 14. März 1966 [A 565]

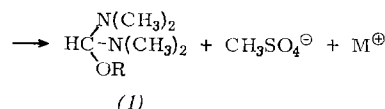
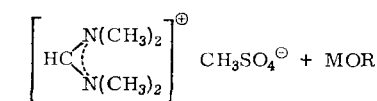
[102] K. Gewald, G. Neumann u. H. Böttcher, Z. Chem. 6, 261 (1966).

ZUSCHRIFTEN

Aminalester. Zur Stabilität und Umsetzung mit aromatischen Aldehyden

Von H. Brederick, G. Simchen, H. Hoffmann, P. Horn und R. Wahl^[*]

Nach der Synthese des Bis(dimethylamino)methoxy-methans (1a)^[1] gelang uns die Synthese weiterer Aminalester (1)^[2-4] durch Umsetzung des *N,N,N',N'*-Tetramethylformamidinium-methylsulfats^[1] mit Natrium- oder Kaliumalkoholat (Molverh. 1:1) in Äther oder Cyclohexan bei Raumtemperatur. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man die Aminalester (1). Ihre Reinheit wurde NMR-spektroskopisch bewiesen.



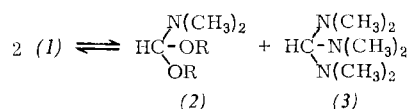
M = Na, K

Erwärmt man die Aminalester (1) in Substanz auf 100 °C oder läßt sie ungefähr eine Woche bei Raumtemperatur stehen, so tritt teilweise Dismutierung in *N,N*-Dimethylformamidacetale (2) und Tris(dimethylamino)methan (3) ein^[2].

	R	Ausb. (%)	Gehalt an (1) im Gleichgew. (%) [a]
(1a)	CH ₃	62 [1]	62–64
(1b)	C ₂ H ₅	60 [2]	62–66
(1c)	i-C ₃ H ₇	45 [2]	54
(1d)	t-C ₄ H ₉	68 [3, 4]	32–33

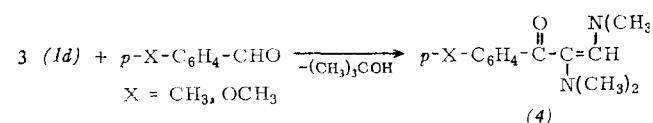
[a] Nach Stehenlassen bei Raumtemperatur; der Gehalt an (1) wurde NMR-spektroskopisch bestimmt.

Bei mehrstündigem Stehen kommutieren umgekehrt äquimolare Gemische aus (2) und (3) teilweise zu den entsprechenden Aminalestern (1)^[2]. Eine Isolierung der reinen Aminalester aus diesen Gleichgewichtsgemischen gelingt nicht.



Ein überraschender Reaktionsverlauf zeigte sich bei der Umsetzung des Bis(dimethylamino)-tert.butylloxymethans (1d) mit aromatischen Aldehyden. Erwärmt man die Komponenten (Molverh. 3:1) 3 bis 5 Std. auf 110 bis 140 °C, so destilliert – analog zu Reaktionen mit CH₂-aciden Verbindungen^[4,6] – tert. Butanol ab.

Im Falle des *p*-Tolylaldehyds und des Anisaldehyds isoliert man durch fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches erstaunlicherweise 1,2-Bis(dimethylamino)vinyl-arylketone (4) in 30-proz. Ausbeute.



Die Struktur (4a) [(4) mit X=CH₃, Fp = 114 °C] wurde durch unabhängige Synthese aus Dimethylaminomethyl-*p*-tolylketon und Bis(dimethylamino)-tert.butylloxy-methan (1d) bewiesen^[5]. Die Struktur (4b) [(4) mit X=OCH₃, Fp = 85–87 °C] folgt aus dem NMR-spektroskopischen Vergleich mit (4a).

Eingegangen am 2. Januar 1967, ergänzt am 20. Januar 1967 [Z 430]

[*] Von Prof. Dr. H. Brederick, Dr. G. Simchen, Dipl.-Chem. H. Hoffmann, Dipl.-Chem. P. Horn und Dipl.-Chem. R. Wahl
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule 7 Stuttgart, Azenbergstraße 14/16

[1] H. Brederick, F. Effenberger u. G. Simchen, Chem. Ber. 98, 1078 (1965); Angew. Chem. 74, 353 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 331 (1962).

[2] H. Hoffmann, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, in Vorbereitung.

[3] P. Horn, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, in Vorbereitung.

[4] R. Wahl, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, in Vorbereitung.

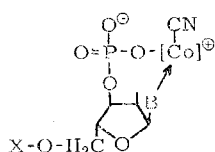
[5] G. Kapau, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, in Vorbereitung.

[6] H. Brederick, F. Effenberger u. H. Botsch, Chem. Ber. 97, 3397 (1964).

Isolierung von Cyanocobalamin-5'-phosphat^[1]

Von P. Renz^[*]

Inkubiert man einen rohen Extrakt von *Propionibacterium shermanii* mit Cobinamid und 5,6-Dimethylbenzimidazol in Gegenwart von Tris/HCl-Puffer (pH = 7,5) 10 Std. bei 37 °C, so erhält man bei der Aufarbeitung in Gegenwart von KCN neben Cyano-cobinamid (ca. 75 %) und Cyanocobalamin (ca. 15 %) (1) Cyanocobalamin-5'-phosphat (2) (ca. 15 %). Es wurde folgendermaßen identifiziert: Elektrophoretisch wandert es in 0,5 N Essigsäure schnell zur Anode; es enthält



[Co] = Cobinamid-Teil
B = 5,6-Dimethylbenzimidazol
(1), X = H (Cyanocobalamin)
(2), X = PO₃H[⊖] (Cyanocobalamin-5-phosphat)