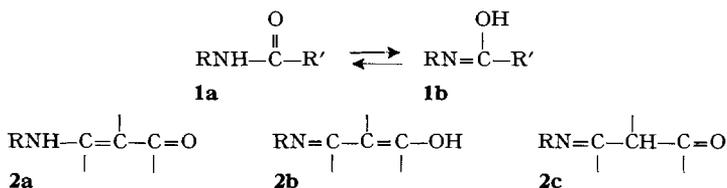


## 75. Die Enonamin-Enolimin-Tautomerie

von C. A. Grob und H. J. Wilkens

(26. I. 67)

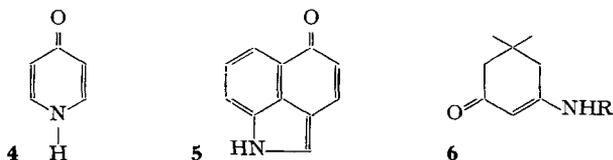
Während die Frage nach der vorherrschenden Form im Falle der Amid-Iminol-Tautomerie **1a**  $\rightleftharpoons$  **1b** längst zugunsten der Amidform **1a** entschieden werden konnte [1], stehen die Tautomerieverhältnisse bei *vinyligen* Amiden **2** (R = H oder Substituent) noch zur Diskussion.



In diesem Fall sind drei potentielle Tautomere denkbar, nämlich die Enonamin-Form **2a**<sup>1)</sup>, die Enolimin-Form **2b**<sup>1)</sup> und die Ketimin-Form **2c**. Von diesen kann die nicht konjugierte Ketimin-Form **2c** bereits auf Grund der spektralen Eigenschaften *vinyliger* Amide ausgeschlossen werden, doch scheint sie bei der *cis-trans*-Isomerisierung dieser Verbindungen als Zwischenstufe eine Rolle zu spielen [3]. Bedeutend schwieriger ist die Unterscheidung der Enonamin- und Enolimin-Formen **2a** bzw. **2b**, vor allem bei offenkettigen Vertretern **3**, wegen der Möglichkeit von *cis-trans*-Isomerie und der Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbindungen gemäss **3a** bzw. **3b**, wodurch Unterschiede im spektralen Verhalten zum Teil verwischt werden.



So schliessen DUDEK & HOLM [2], [4] auf Grund der NMR.-Spektren offener *vinyliger* Amide wie **3**, dass das Proton gemäss **3a** primär am Stickstoffatom gebunden sei<sup>2)</sup>. Es ist aber denkbar, dass die starke N...H-Wasserstoffbindung in **3b**



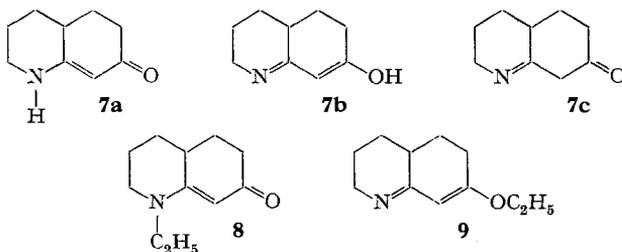
<sup>1)</sup> Die Tautomeren **2a** und **2b** werden hier als Enonamin- bzw. Enolimin-Form bezeichnet. Die von anderen Autoren, z. B. [2], verwendeten Bezeichnungen Ketamin und Enamin bringen die Anwesenheit einer C=C-Doppelbindung bzw. einer enolischen Hydroxylgruppe nicht zum Ausdruck.

<sup>2)</sup> Dieser Schluss erfolgte auf Grund der Aufspaltung des Signals der  $\alpha$ -Protonen des Substituenten R am Stickstoffatom.

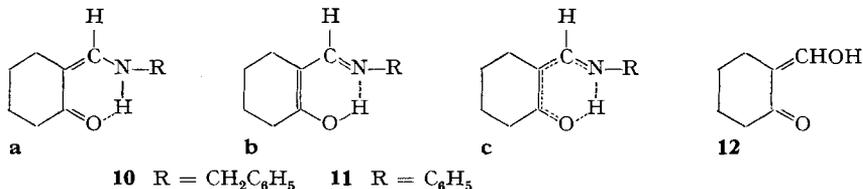
zum selben spektralen Verhalten führen würde. Wie die Autoren bemerken [2] ist es also ungewiss, ob die Lage des Protons einem einzigen Energieminimum oder zwei Minima gemäss **3a** und **3b** entspricht. In solchen Fällen stellt sich sogar die Frage, ob es sinnvoll ist, zwischen tautomeren Formen wie **3a** und **3b** zu unterscheiden.

Bei gewissen vinylogenen Amidien, nämlich dem  $\gamma$ -Pyridon (**4**) [5] und dem 5-Oxo-1,5-dihydro-benz[cd]indol (**5**) [6], ist die Frage nach dem bevorzugten Tautomeren zugunsten der Enonamin-Form entschieden worden. Abgesehen von diesen Spezialfällen und dem Dimedon-Derivat **6**, dessen NMR.-Spektrum für die Enonamin-Form spricht [2], scheint keine gründliche Untersuchung eines weder zur Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbindung noch zu *cis-trans*-Isomerie fähigen vinylogenen Amids durchgeführt worden zu sein.

Im kürzlich von uns beschriebenen  $\Delta^{8,9}$ -Octahydro-7-chinolon (**7a**) [7], bzw. dessen tautomeren Formen **7b** und **7c**, liegt ein vinyloges Amid vor, welches diesen Anforderungen genügt. Zudem kann mit Natriumhydrid und Äthyljodid sowie mit Äthyljodid allein leicht das N-Äthylderivat **8** bzw. der Imino-enoläther **9** erhalten werden<sup>3)</sup>. Da das N-Äthylderivat **8** der Enonamin-Form **7a** und der Imino-enoläther **9** der Enolimin-Form **7b** weitgehend entsprechen, sollte durch Vergleich der UV-, IR.- und NMR.-Spektren dieser Verbindungen die Struktur der N-unsubstituierten Verbindung **7** ermittelt werden können. In verd. Salzsäure liegt letztere Verbindung als Salz vor. Es bot sich daher die Möglichkeit zur Abklärung der Frage, ob vorwiegend O- oder N-Protonierung erfolgt.



Schliesslich wurden zum Vergleich die offenen, vinylogenen Amide 2-Benzylaminomethylen-cyclohexanon (**10**) und 2-Phenylaminomethylen-cyclohexanon (**11**) durch Umsetzung von 2-Hydroxymethylen-cyclohexanon (**12**) mit Benzylamin bzw. Anilin hergestellt. Für diese Verbindungen kommen die tautomeren Formen **10a** und **b** bzw. **11a** und **b**, sowie eine mesomere Struktur **10c** bzw. **11c** mit doppelter intramolekularer Wasserstoffbindung in Frage.

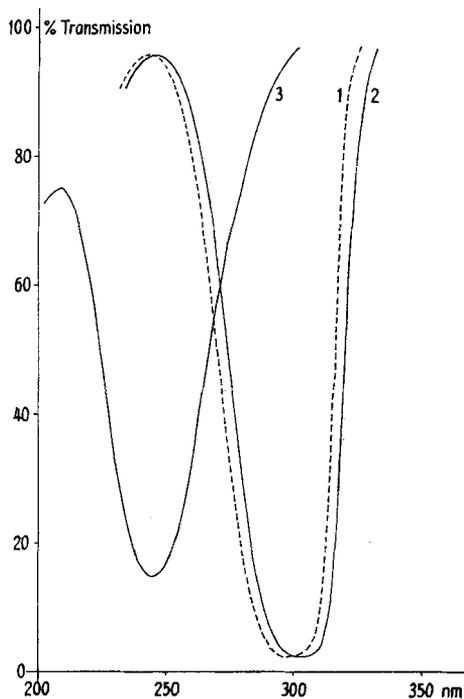


$\Delta^{8,9}$ -Octahydro-7-chinolon. Das NMR.-Spektrum des N-unsubstituierten Octahydrochinolin-Derivates **7** zeigt das Singlett eines Vinylprotons mit der chemischen

<sup>3)</sup> Vgl. den experimentellen Teil.

Verschiebung  $\delta = 5,18$  ppm, desgleichen das N-Äthylderivat **8** ( $\delta = 5,21$  ppm) und der Imino-enoläther **9** ( $\delta = 5,33$  ppm). Somit kann die unkonjugierte Ketimin-Form **7c a priori** ausgeschlossen werden. Das breite Signal eines Protons bei 5,9 ppm könnte sowohl der Enonamin- als auch der Enolimin- Form, **7a** bzw. **7b**, zugeordnet werden. Eine Entscheidung lässt erst der Vergleich der UV.- und IR.-Spektren der Verbindung **7** mit den entsprechenden Spektren des N- und O-Äthylderivates **8** bzw. **9** zu.

Das UV.-Spektrum der unsubstituierten Verbindung **7** in Äthanol ( $\lambda_{max}$  298 nm,  $\log \epsilon = 4,49$ ) ist jenem des N-Äthylderivates **8** ( $\lambda_{max}$  304 nm,  $\log \epsilon = 4,97$ ) sehr ähnlich, aber deutlich verschieden von jenem des Enoläthers **9** ( $\lambda_{max}$  245 nm,  $\log \epsilon = 4,21$ ) (Figur). Dieses Resultat spricht für das Vorliegen der Enonamin-Form **7a**, was auch mit dem IR.-Spektrum der Verbindung (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) im Einklang steht.



UV.-Spektren in Äthanol ( $c = 0,0005$  M)

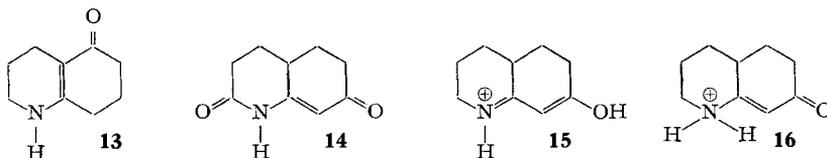
1.  $\Delta^{8,9}$ -Octahydro-7-chinolon (**7a**)
2. N-Äthyl- $\Delta^{8,9}$ -octahydro-7-chinolon (**8**)
3. 7-Äthoxy-hexahydrochinolin (**9**)

Dieses weist das scharfe Maximum der Streckschwingung  $\nu(\text{N-H})$  bei  $3405\text{ cm}^{-1}$  ( $m$ )<sup>4</sup> auf, ferner  $\nu(=\text{CH})$  bei  $3030\text{ cm}^{-1}$  (*schw*)<sup>4</sup>,  $\nu(\text{C=O})$  bei  $1610\text{ cm}^{-1}$  (*st*)<sup>4</sup> und  $\nu(\text{C=C})$  bei  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Die Bande einer enolischen Hydroxylgruppe bei ca.  $3610\text{ cm}^{-1}$  [8] fehlt dagegen vollständig. Das N-Äthylderivat **8** weist analoge Maxima auf, nämlich  $\nu(=\text{CH})$  bei  $3030$  (*schw*),  $\nu(\text{C=O})$  bei  $1600$  (*st*) und  $\nu(\text{C=C})$  bei  $1550\text{ cm}^{-1}$  (*st*). Der Enoläther **9** besitzt ebenfalls die  $\nu(=\text{CH})$ -Bande bei  $3030\text{ cm}^{-1}$  (*schw*); hingegen ist

<sup>4</sup>) *schw* = schwach, *m* = mittel, *st* = stark.

im Bereich der Doppelbindungen nur eine breite Bande mit Schwerpunkt bei  $1628\text{ cm}^{-1}$  (*st*) vorhanden, welche vermutlich durch Überlagerung der Banden von  $\nu(\text{C}=\text{N})$  und  $\nu(\text{C}=\text{C})$  zustande kommt.

Damit ist für die N-unsubstituierte Verbindung **7** die Enonamin-Struktur des  $\Delta^{8,9}$ -Octahydro-7-chinolons (**7a**) gesichert. Das breite Signal eines Protons im NMR.-Spektrum bei 5,9 ppm kann somit dem H-N-Proton zugeordnet werden. Ein analoges Bild ergibt  $\Delta^{9,10}$ -Octahydro-5-chinolon (**13**) [9], für welches auf Grund des UV.-Spektrums ( $\lambda_{\text{max}} 300\text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 4,41$ ) und des IR.-Spektrums ( $\nu(\text{N-H}) 3440$  (*st*),  $\nu(\text{C}=\text{O}) 1615$  (*st*) und  $\nu(\text{C}=\text{C}) 1580\text{ cm}^{-1}$  (*st*)) ebenfalls die Enonamin-Struktur **13** folgt. Dasselbe gilt übrigens auch für das kürzlich beschriebene 2,7-Dioxo- $\Delta^{8,9}$ -octahydrochinolin (**14**), in welchem eine zusätzliche Amid-Carbonylgruppe vorhanden ist [10].



Die Frage, ob bei der Salzbildung des Enonamins **7a** O- oder N-Protonierung erfolgt, liess sich leicht durch Vergleich der UV.-Spektrien in Wasser ( $\lambda_{\text{max}} 298\text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 4,53$ ) und in verd. Salzsäure ( $\lambda_{\text{max}} 280\text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 4,30$ ) entscheiden. Die geringe hypsochrome Verschiebung im Spektrum des Salzes von ca. 18 nm deutet auf O-Protonierung gemäss **15** hin. N-Protonierung gemäss **16** würde hingegen das Chromophor eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons mit  $\lambda_{\text{max}}$  ca. 235 nm erzeugen<sup>5)</sup>. Vorherrschende O-Protonierung vinyloger Amide ist in letzter Zeit mehrmals mittels UV.- und NMR.-Spektroskopie nachgewiesen worden [11].

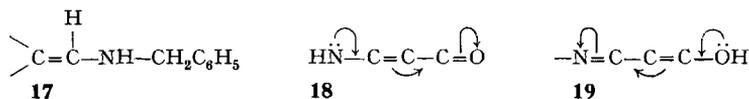
2-Benzylaminomethylen- und 2-Phenylaminomethylen-cyclohexanon (**10** und **11**). Das UV.-Spektrum des vinylogenen Amids **10** in Äthanol weist ein sehr deutliches Maximum bei 328 nm ( $\log \epsilon = 4,42$ ) auf. Die intramolekulare Wasserstoffbindung hat somit eine bathochrome Wirkung zur Folge. Beim stärker konjugierten Anilinderivat **11** erscheint dieses Maximum bei 357 nm ( $\log \epsilon = 4,19$ ) und wird von kleineren Maxima des Anilinrestes bei 295 nm ( $\log \epsilon = 3,32$ ) und 235 nm ( $\log \epsilon = 3,73$ ) begleitet.

Die IR.-Spektrien der N-Benzyl- und N-Phenyl-Derivate **10** und **11** weisen scharfe Banden freier H-N-Gruppen bei  $3410\text{ cm}^{-1}$  (*schw*) auf. Diese sind aber wesentlich schwächer als jene der freien H-N-Banden des bicyclischen Enonamins **7a**. Dafür ist die unspezifische Absorption der assoziierten H-N-Gruppen zwischen  $3100$  und  $3300\text{ cm}^{-1}$  vorhanden. Diese Assoziation gemäss **10a** und **11a** äussert sich ebenfalls in unsymmetrischen Carbonylbanden mit Schwerpunkt bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  (*st*), welche starke Schultern der freien Carbonylgruppen zwischen  $1640$  und  $1660\text{ cm}^{-1}$  aufweisen. In beiden Fällen ist eine ebenfalls starke  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande bei  $1550\text{ cm}^{-1}$  vorhanden. Das IR.-Spektrum des Anilinderivates **11** weist zudem starke Banden des Phenylrestes bei  $1500$  und  $1590\text{ cm}^{-1}$  auf.

<sup>5)</sup> 3-Methylcyclohex-2-en-on absorbiert in Äthanol bei  $235\text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 4,11$ ). Die positive Ladung in **16** hätte eine zusätzlich hypsochrome Verschiebung zur Folge.

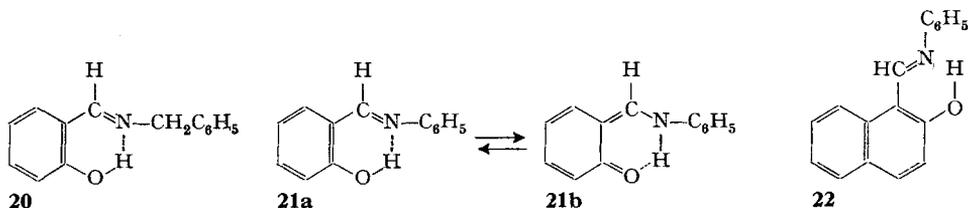
Diese Resultate sprechen für die Wasserstoff-chelatisierte Struktur **10a** bzw. **11a** sowie für Anteile einer nichtchelatisierten Form mit freier H-N-Gruppe. Die Anwesenheit freier H-N-Gruppen spricht gegen die Existenz einer einzigen mesomeren Struktur **10c** bzw. **11c**.

Das NMR.-Spektrum des N-Benzylderivates **10** in Deuteriochloroform ist ebenfalls mit der Enonamin-Form **10a** im Einklang. Wie bei den von DUDEK & HOLM [2] untersuchten N-Benzylderivaten, ist das Signal der zum Stickstoffatom  $\alpha$ -ständigen Methylengruppe (vgl. **17**) durch das H-N-Proton in ein Dublett ( $J = 6$  Hz) aufgespalten. Nach Austausch dieses Protons durch Deuterium resultiert ein Singlett bei 4,38 ppm. Desgleichen ist das Signal des Vinylprotons in **17** in ein Dublett aufgespalten ( $J = 12$  Hz), welches nach Behandlung mit  $D_2O$  in ein Singlett bei 6,67 ppm übergeht. Das H-N-Proton erzeugt ein breites Singlett bei 10,08 ppm.



Im N-Phenylderivat **11** ist das Signal des Vinylprotons durch das komplexe Multipllett der aromatischen Protonen zwischen 6,9 und 7,5 ppm verdeckt, weshalb hier die Interpretation des NMR.-Spektrums unmöglich ist.

Diese Resultate bestätigen die heute vorherrschende Auffassung [2], [6], [12], [13], dass vinyloge Amide praktisch vollständig in der Enonamin-Form **2a** vorliegen, wie auf Grund der durch Mesomerie gemäss **18** und **19** modifizierten Bindungsenergien der beiden Formen zu erwarten wäre<sup>6)</sup>. Ein von dieser Regel abweichendes Verhalten wird nur in Fällen beobachtet, in welchen die Enolimin-Form aus besonderen Gründen eine Stabilisierung erfährt. Z. B. soll die SCHIFF'sche Base aus Salicylaldehyd und Benzylamin als N-Benzylsalicylaldimin **20** vorliegen [2], das entsprechende Anilinderivat als Gleichgewichtsgemisch der Formen **21a** und **21b** [14]. Ferner liegt das Anilinderivat des 2-Hydroxy-1-naphtaldehyds vorwiegend als Naphtol **22** vor [15]. In all diesen Fällen wird die Stabilität der Enolimin-Form durch die Resonanzenergie des aromatischen Systems wesentlich erhöht.



Wir danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

**Experimentelles.** – Die UV.-Spektren wurden auf einem BECKMAN-Spektrographen, Modell DK2, die IR.-Spektren auf einem PERKIN-ELMER-Gitterspektrophotometer, Modell 125, und die NMR.-Spektren auf einem VARIAN, Modell A60, aufgenommen.

*N*-Äthyl- $\Delta^{8,9}$ -octahydro-7-chinolon (**8**). 1,2 g Natriumhydrid-Suspension (50% NaH) in Öl (25 mMol NaH) wurden zweimal mit je 80 ml abs. Toluol gewaschen und zusammen mit 1,2 g  $\Delta^{8,9}$ -Octahydro-7-chinolon (**7a**) (8 mMol) in 200 ml abs. Toluol 3 Std. unter Rückfluss gekocht.

<sup>6)</sup> Vgl. die Diskussion der Amid-Iminol-Tautomerie [1], sowie [2].

Die auf Raumtemperatur abgekühlte Suspension wurde mit 4 ml Äthyljodid in 20 ml abs. Toluol versetzt und 2 Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde dreimal mit wenig Wasser gewaschen und bei 50° eingedampft. Der Rückstand (1,4 g) wurde im Schwertkolben destilliert: 1,3 g Öl, Sdp. 105–140°/0,2 Torr. Kristallisation aus Äther/Petroläther lieferte 0,95 g farblose Nadeln (68%) vom Smp. 48–57°<sup>7)</sup>. Nach Rekrystallisation aus Äther, Smp. 60–63°.  $\nu_{\max}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$  1550 (C=C), 1600  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  304 nm ( $\log \epsilon = 4,50$ ). Singlett bei 5,21 ppm (Vinylproton).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$  Ber. C 73,7 H 9,6 O 8,9 N 7,8%  
(179,3) Gef. ,, 73,6 ,, 9,5 ,, 9,1 ,, 8,0%

7-Äthoxy-2,3,4,5,6,10-hexahydrochinolin (**9**). 1 g  $\Delta^{8,9}$ -Octahydro-7-chinolon (**7a**) (6,6 mMol) wurde 16 Std. in 10 ml frisch destilliertem Äthyljodid (128 mMol) unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Eindampfen verblieben 2,064 g (100%) kristallines *Hydrojodid*. Dieses wurde in wenig Wasser aufgenommen, die Base mit gesättigter Pottaschelösung freigesetzt und dreimal mit je 10 ml Chloroform extrahiert. Nach dem Trocknen über Pottasche und Eindampfen wurde der Rückstand destilliert: 0,74 g (63%) farbloses Öl, Sdp. 84–88°/0,05 Torr, Smp. 45,5–49°. Aus Petroläther, Smp. 48–50°.  $\nu_{\max}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$  1648 (C=N)  $\text{cm}^{-1}$ .  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  245 nm ( $\log \epsilon = 4,21$ ). Singlett bei 5,33 ppm (Vinylproton).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$  (179,3) Ber. C 73,7 H 9,6 N 7,8% Gef. C 73,4 H 9,6 N 7,8%

*Hydrolyse von 7-Äthoxy-2,3,4,5,6,10-hexahydrochinolin (9) zu  $\Delta^{8,9}$ -Octahydro-7-chinolon (7a)*. Eine Lösung von 0,2 g (1,1 mMol) Enoläther **9** in 6 ml 2N Salzsäure wurde 1½ Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Eindampfen verblieb 0,250 g weisser kristalliner Rückstand, der mit wenig Wasser quantitativ in einen Scheidetrichter übergeführt wurde. Nach Zugabe von gesättigter Pottaschelösung wurde die Base dreimal mit heissem Chloroform (total 40 ml) extrahiert. Nach dem Waschen der Chloroformextrakte mit wenig Wasser wurde über Pottasche getrocknet und eingedampft: 0,160 g (94%) weisse Kristalle vom Smp. 178–180°. (Lit. [7]: 182,2–184,2°), nach IR.-Spektrum identisch mit  $\Delta^{8,9}$ -Octahydro-7-chinolon (**7a**).  $\nu_{\max}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$  1580 (C=C), 1610  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  298 nm ( $\log \epsilon = 4,49$ );  $\lambda_{\max}^{\text{H}_2\text{O}}$  297 nm ( $\log \epsilon = 4,53$ ). Singlett bei 5,18 ppm (Vinylproton), breites Signal bei 5,9 ppm (N–H).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON}$  (151,2) Ber. C 71,5 H 8,7% Gef. C 71,4 H 8,6%

2-Benzylaminomethylen-cyclohexanon (**10**). Zu einer Lösung von 2 g (0,016 Mol) 2-Hydroxymethylen-cyclohexanon (**12**) in 10 ml abs. Äther wurden 2 g (0,019 Mol) Benzylamin getropft. Über Nacht schieden sich 2,99 g (88%) Kristalle ab, Smp. 95,8°. Aus Methanol/Petroläther (Nadeln), Smp. 99–100,5°.  $\nu_{\max}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$  3410 (NH), 1639–1655 (C=C, C=O), 1550  $\text{cm}^{-1}$  (Phenyl).  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  328 nm ( $\log \epsilon = 4,42$ ). Dublett bei 4,32 und 4,43 ppm ( $\text{CH}_2$ ), Dublett bei 6,57 und 6,77 ppm (Vinylproton), Singlett bei 7,32 ppm (Phenylprotonen), breites Signal bei 10,08 ppm (NH) in  $\text{CDCl}_3$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ON}$  (215,3) Ber. C 78,1 H 8,0 N 6,5% Gef. C 78,0 H 8,0 N 6,4%

2-Phenylaminomethylen-cyclohexanon (**11**). Zu einer Lösung von 2 g (0,016 Mol) 2-Hydroxymethylen-cyclohexanon in 10 ml abs. Äther wurden 2 g (0,022 Mol) Anilin getropft. Die sich sofort ausscheidenden Kristalle wurden abfiltriert und mit Äther gewaschen: 3,18 g (100%) Smp. 151,5–153,5°. Aus Äthanol (Nadeln) vom Smp. 153,5–154,5°.  $\nu_{\max}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$  3410 (NH), 1640–1660 (C=C, C=O), 1595, 1555  $\text{cm}^{-1}$  (Phenyl).  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  235 nm ( $\log \epsilon = 3,73$ ), 295 nm ( $\log \epsilon = 3,32$ ), 357 nm ( $\log \epsilon = 4,19$ ). NH-, Vinyl- und Phenyl-Protonen bei 6,9–7,5 ppm in  $\text{CDCl}_3$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ON}$  (201,3) Ber. C 77,6 H 7,5 N 7,0% Gef. C 77,7 H 7,7 N 6,8%

#### SUMMARY

A study of the ultraviolet, infrared, and nuclear magnetic resonance spectra of  $\Delta^{8,9}$ -octahydro-7-quinolone (**7a**) and of the corresponding N- and O-ethyl derivatives **8** and **9**, respectively, confirms that in cases of potential enonamine-enolimine

<sup>7)</sup> Die Smp. wurden auf einem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert.

tautomerism the enamine form predominates. This also applies to vinylogous amides capable of intramolecular hydrogen bonding, such as 2-benzylaminomethylene- and 2-phenylaminomethylene-cyclohexanone, **10** and **11**, respectively. Exceptions are only observed in cases where the enolimine form is stabilized by special factors, such as aromaticity.

Institut für Organische Chemie  
Universität Basel

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. A. GROB & B. FISCHER, *Helv.* **38**, 1794 (1955).
- [2] G. O. DUDEK & R. H. HOLM, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2691 (1962); **83**, 2099 (1961).
- [3] J. DABROWSKI & J. TERPINSKI, *Tetrahedron Letters* **1965**, 1363.
- [4] G. O. DUDEK & E. P. DUDEK, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4283 (1964).
- [5] H. SPECKER & H. GAWROSCHE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **75**, 1338 (1942); A. ALBERT & J. N. PHILLIS, *J. chem. Soc.* **1956**, 1294.
- [6] C. A. GROB & B. HOFER, *Helv.* **36**, 847 (1953).
- [7] C. A. GROB & H. J. WILKENS, *Helv.* **48**, 808 (1965).
- [8] K. NAKANISHI, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden-Day, Inc., San Francisco 1962.
- [9] C. A. GROB & H. R. KIEFER, *Helv.* **48**, 799 (1965).
- [10] D. L. OSTERCAMP, *J. org. Chemistry* **30**, 1169 (1965).
- [11] G. H. ALT & A. J. SPEZIALE, *J. org. Chemistry* **30**, 1407 (1965); H. E. A. KRAMER & R. GOMPPER, *Tetrahedron Letters* **1963**, 969; H. E. A. KRAMER, *Liebigs Ann. Chem.* **696**, 15 (1966).
- [12] N. H. CROMWELL, *Chem. Reviews* **38**, 83 (1946); N. H. CROMWELL, F. A. MILLER, A. R. JOHNSON, R. L. FRANK & D. J. WALLACE, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 3337 (1949).
- [13] J. DABROWSKI & K. KAMIENSKA-TRELA, *Spectrochim. Acta* **22**, 211 (1966).
- [14] G. O. DUDEK & E. P. DUDEK, *Chem. Commun.* **1965**, 464; J. W. LEDBETTER, *J. phys. Chemistry* **70**, 2245 (1966).
- [15] E. LIPPERT, J. MUSZIK & W. VOSS, *J. Chim. phys.* **61**, 228 (1964).

---

## 76. Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen

55. Mitteilung [1]

### Über die Konstitution des Borrelidins

von W. Keller-Schierlein

(1. II. 67)

**1. Einleitung.** – Das Antibioticum Borrelidin wurde im Jahre 1949 von BERGER, JAMPOLSKY & GOLDBERG [2] erstmals beschrieben als eine farblose, lipophile Säure,  $C_{28}H_{48}O_6N$ , mit einer spezifischen Wirkung gegen *Borrelia*-Arten und *Sarcina lutea*. Die Carboxylgruppe wurde durch die Bildung eines kristallinen Methylesters und eines *p*-Nitrobenzylesters nachgewiesen. Durch die Bildung eines Diacetylderivates des Methylesters wurde die Anwesenheit von 2 Hydroxylgruppen erkannt.

Im Verlaufe von Untersuchungen über Antivirasantibiotica sind LUMB und Mitarbeiter [3] erneut auf das Borrelidin gestossen, das neben einer guten Aktivität gegen *Corynebacterium xerosis* eine ausgeprägte Wirkung gegen Virusarten *in vitro*, nicht aber *in vivo* zeigte. Das von LUMB isolierte Präparat wurde von ANDERTON &