

*(-)* **2d** mit Codein

95 g racem. **2d** und 95 g Codein wurden bei Raumtemp. in 740 ml absol. Methanol gelöst und bei  $-30^{\circ}$  im Verlauf von 48 Std. mit 900 ml absol. Äther in mehreren Anteilen versetzt. Nach weiteren 24 Std. wurde das ausgefallene Diastereomerensalz abfiltriert, bei Raumtemp. in 1,5 l Methanol gelöst und bei  $-30^{\circ}$  auskristallisieren gelassen. Schließlich wurde das umkristallisierte Diastereomerensalz mit  $H_3PO_4$  zerlegt. Es lieferte 9 g *(-)* **2d** (19,5 % d. Th.); nach Umkristallisation aus Benzol/Petroläther Schmp.  $65 - 67^{\circ}$ .

|                         |              |        |       |
|-------------------------|--------------|--------|-------|
| $C_{10}H_9NO_2$ (175,2) | Ber.: C 68,6 | H 5,18 | N 8,0 |
|                         | Gef.: C 68,3 | H 5,37 | N 8,0 |

Die Veresterung von *(-)* **2d**,  $[\alpha]_D^{20} = -8,7^{\circ}$ , mit äther. Diazomethanlsng. ergab quantitativ *(-)* **3d** vom Sdp.  $106^{\circ}/1$  Torr.

|                            |              |        |       |
|----------------------------|--------------|--------|-------|
| $C_{11}H_{11}NO_2$ (189,2) | Ber.: C 69,8 | H 5,86 | N 7,4 |
|                            | Gef.: C 69,9 | H 5,78 | N 7,2 |

Anschrift: Prof. Dr. J. Knabe, 66 Saarbrücken, Im Stadtwald

[Ph 10]

G. Zinner, N.-P. Lüpke und U. Dybowski

## Über N-(mono)-Hydroxyaminale und ihre Reaktion mit Iso(thio)cycansäureestern

### 48. Mitt. über Hydroxylamin-Derivate<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig (Eingegangen am 11. Februar 1971)

Die aus N-subst. Hydroxylaminen, Formaldehyd und sek. Aminen erhaltenen N-(mono)-Hydroxyaminale **1** ergeben beim Behandeln mit Isocycansäureestern die entsprechend carbamoylierten Amine **9** und ein Formaldehydnitron (**8**, **10**) bzw. ein N.N'-Dihydroxyaminal **2**. Bei der Anwendung von 2 Mol Isocycansäureester werden die entsprechend substituierten 1.2.4-Oxadiazolidone-(5) **11** als Produkte einer Cycloaddition der Isocycansäureester mit den intermediär gebildeten Nitronen isoliert. Einwirkung von Isothiocycansäureestern führt zu thiocarbamoylierten Aminen (**12**) und **2**.

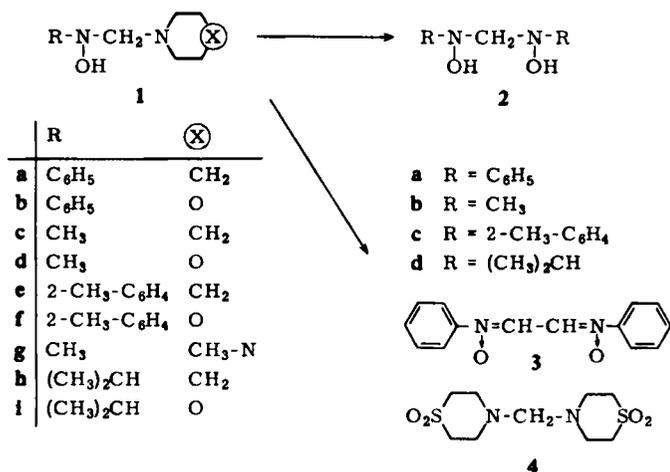
#### Reaction of N-(mono)-Dihydroxyaminals with Iso(thio)cycanates

N-(mono)-Hydroxyaminals **1** were prepared from N-substituted hydroxylamines, formaldehyde and secondary amines. Treatment with isocycanates gives the carbamoylated amines **9**, and the corresponding methylene nitron (**8**, **10**) or N.N'-dihydroxyaminal **2**. However, by treatment with 2 moles of isocycanates 1.2.4-oxadiazolidones-(5) **11** are formed as cycloaddition-products of nitrones with isocycanates. Reaction with isothiocycanates leads to thiocarbamoylated amines (**12**) and **2**.

1 47. Mitt.: G. Zinner und U. Dybowski, Arch. Pharmaz. 304, 877 (1971).

Vom Verbindungstyp der N-(mono)-Hydroxyamine (1) sind nur wenige Vertreter bekannt geworden: 1a und b wurden von Hellmann und Teichmann<sup>2)</sup>, ausgehend von N-Phenylhydroxylamin, 1c und d später von Ulrich und Sayigh<sup>3)</sup>, ausgehend von N-Methylhydroxylamin, jeweils mit Formaldehyd und Piperidin bzw. Morpholin hergestellt.

Die nur geringe Beständigkeit dieser Verbindungen ist verständlich, da sie als unsymmetrische Aminale<sup>4)</sup> zur Symmetrisierung neigen: So isoliert man bei aliphatischer Substitution am Hydroxylamin-N-Atom die N,N'-Dihydroxyamine (2) und beim N-Phenyl-Derivat an Stelle einer entsprechenden Verbindung das Glyoxal-bis(phenylnitron) (3)\*).



Gut beständige N-(mono)-Hydroxyamine erhielten wir jetzt in der aromatischen Reihe aus N-o-Tolyhydroxylamin, Formaldehyd und Piperidin bzw. Morpholin, und (in geringerer Ausbeute) auch durch Einwirkung der N-Chlormethyl-Verbindungen<sup>8)</sup> des Piperidins bzw. Morpholins auf N-o-Tolyhydroxylamin unter Zusatz von Tri-

2 H. Hellmann und K. Teichmann, Chem. Ber. 89, 1134 (1956).

3 H. Ulrich und A. A. R. Sayigh, J. chem. Soc. (London) 1963, 1098.

4 H. Böhme und F. Eiden, Chem. Ber. 89, 2873 (1956); H. Böhme, Angew. Chem. 78, 828 (1966); H. Böhme und D. Eichler, Chem. Ber. 100, 2131 (1967); G. Zinner und W. Kliegel, Chem. Ber. 100, 2515 (1967).

\* Die Bildung von 3 aus 2a durch „freiwillige Zersetzung“ wurde schon von Bamberger<sup>5)</sup> beschrieben. Deutungen über den Reaktionsverlauf gaben Hellmann und Teichmann<sup>2)</sup>, Utzinger und Regenass<sup>6)</sup>, Thesing und Mayer<sup>7)</sup>.

5 E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 941 (1900).

6 G. E. Utzinger und F. A. Regenass, Helv. chim. Acta 37, 1892 (1954).

7 J. Thesing und H. Mayer, Chem. Ber. 89, 2159 (1956).

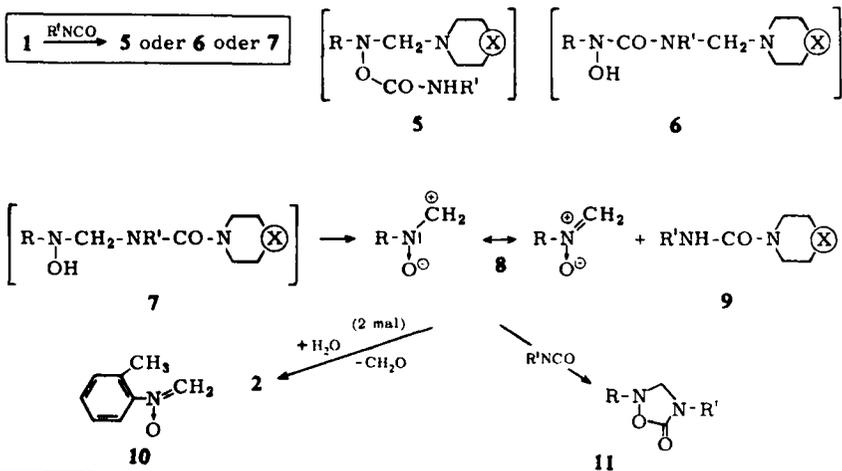
8 H. Böhme und K. Hartke, Chem. Ber. 93, 1305 (1960).

äthylamin. In der aliphatischen Reihe haben wir die beiden bereits bekannten<sup>3)</sup> Derivate **1c** und **d** hergestellt, sind dabei aber mit Vorteil so vorgegangen, daß zu dem in wäßriger Lösung aus dem Hydrochlorid mit Kaliumcarbonat freigesetzten N-Methylhydroxylamin gleichzeitig molare Mengen Formaldehydlösung und des betreffenden sek. Amins eingetropfelt wurden. Etwas beständiger erwiesen sich die mit N-Isopropylhydroxylamin hergestellten Verbindungen **1h** und **i**; in der Reihe des N-Methylhydroxylamins konnte die Beständigkeit wesentlich erhöht werden, wenn man mit 1-Methylpiperazin das Derivat **1g** herstellte\*\*).

In Fortsetzung entsprechender Untersuchungen an N,N'-Dihydroxyaminalen (**2**)<sup>1)</sup> interessierte das Verhalten der N-(mono)-Hydroxyaminalen (**1**) bei der Einwirkung von Isocyan säureestern. Für die Primärumsetzung bestehen hier mehrere Möglichkeiten:

1) Der Isocyan säureester acyliert die Hydroxylamino-Gruppe zu **5**.

2) Der Isocyan säureester greift an einem der beiden N-Atome an, deren Nucleophilie die des O-Atoms übersteigt. Dies aber führt zu einer „Einlagerung“, indem das ehemals zentrale C-Atom des Aminals vom N-Atom des Isocyan säureesters gebunden wird. Derartige Reaktionen sind an symmetrischen Aminalen beschrieben worden, so erhielten Böhme und Pasche<sup>9)</sup> thermolabile und solvolysseempfindliche Einlagerungsprodukte („Addukte“). Bei den N-(mono)-Hydroxyaminalen (**1**) handelt es sich nun um unsymmetrische Verbindungen, bei denen 2 verschiedene Einlagerungsprodukte gebildet werden können, nämlich **6** und **7**. Im letzteren Falle kann die Hydroxylamino-Gruppe der Isocyanat-Komponente ein Proton zur Verfügung stellen, so daß die Molekel in ein Nitron (**8**) und einen unsymmetrischen Harnstoff (**9**) als Carbamoylierungsprodukt der Amin-Komponente auseinanderbricht.



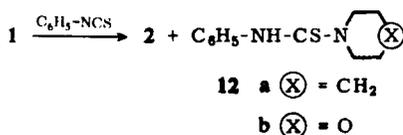
\*\* Mit Thiomorpholin-S.S-dioxid (Tetrahydro-4H-1.4-thiazin-1.1-dioxid) entstand hingegen nur das ohne Beteiligung der Hydroxylamin-Komponente gebildete symmetrische Aminal **4**.

9 H. Böhme und W. Pasche, Arch. Pharmaz. 302, 81 (1969); dort auch ältere Lit.

| 9 | R'                                 | ⊗                  | 11 | R'                                 | R                                  |
|---|------------------------------------|--------------------|----|------------------------------------|------------------------------------|
| a | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | CH <sub>2</sub>    | a  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | CH <sub>3</sub>                    |
| b | c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>   | CH <sub>2</sub>    | b  | 4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | CH <sub>3</sub>                    |
| c | 4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | CH <sub>2</sub>    | c  | 4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH |
| d | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | O                  |    |                                    |                                    |
| e | c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>   | O                  |    |                                    |                                    |
| f | 4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | O                  |    |                                    |                                    |
| g | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | CH <sub>3</sub> -N |    |                                    |                                    |
| h | c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>   | CH <sub>3</sub> -N |    |                                    |                                    |

Bei der Spaltung des *o*-Tolyl-Derivates **1e** wurden mit **10** und **9a** beide Komponenten gefaßt. Dagegen isolierte man bei den von aliphatischen Aminen abgeleiteten Verbindungen nur die Harnstoff-Derivate **9**, und an Stelle der Nitronen erhielt man beim Aufarbeiten die betreffenden symmetrischen *N,N'*-Dihydroxyaminale (**2**). In einigen Fällen setzten wir ein weiteres Mol Isocyanäureester in die Reaktion ein und konnten dann in geringen Mengen (je nach Substituenten 6 – 17 %) die entsprechenden substituierten 1.2.4-Oxadiazolidone-(5) (**11**) als Produkte einer Cycloaddition der Isocyanäureester mit den intermediär gebildeten Nitronen isolieren.

Aus der ergänzend vorgenommenen Umsetzung von **1h** und **i** im Molverhältnis 1 : 1 mit Phenylisothiocyanat wurden ebenfalls nur Spaltprodukte gefaßt: Die Amin-Komponente fand sich in den Thioharnstoff-Derivaten **12**, während die Hydroxylamin- und die Formaldehyd-Komponente in die *N,N'*-Dihydroxyaminale **2** überführt und als solche isoliert wurden.



## Beschreibung der Versuche

### 1.1. *N*-Piperidinomethyl-*N*-(2-methylphenyl)-hydroxylamin (**1e**) und *N*-Morpholinomethyl-*N*-(2-methylphenyl)-hydroxylamin (**1f**)

a) aus äquimol. Mengen *N*-(2-Methylphenyl)-hydroxylamin, Piperidin bzw. Morpholin und wäßriger Formaldehydlösung unter Zusatz von Methanol;

b) aus äquimol. Mengen in Äther suspend. *N*-Chlormethylpiperidin bzw. *N*-Chlormethylmorpholin, *N*-(2-Methylphenyl)-hydroxylamin und Triäthylamin.

### 1.2. *N*-Piperidinomethyl-*N*-methylhydroxylamin (**1c**), *N*-Morpholinomethyl-*N*-methylhydroxylamin (**1d**), *N*-(4-Methylpiperazinomethyl)-*N*-methylhydroxylamin (**1g**), *N*-Piperidinomethyl-*N*-isopropylhydroxylamin (**1h**) und *N*-Morpholinomethyl-*N*-isopropylhydroxylamin (**1i**)

Durch gleichzeitiges Eintropfen von je 0,2 Mol des sek. Amins und wäßriger Formaldehydlösung unter Eiskühlung zu einer Lösung von 0,2 Mol des *N*-subst. Hydroxylamin-hydrochlorids und

0,1 Mol Kaliumcarbonat in 50 ml Wasser, Filtrieren, Extrahieren des zweiphasigen Filtrats mit Chloroform und Trocknen der Chloroform-Phase.

| Summenformel<br>(Mol.-Gew.)   | a) Schmp.<br>b) Sdp. (Torr)     | (Ausb.)                      | Ber.<br>Gef. | C              | H             | N              |
|---|---------------------------------|------------------------------|--------------|----------------|---------------|----------------|
| 1c C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O<br>(144,1)               | b) 51 – 52° (0,2) <sup>x)</sup> | 30 – 50 %                    |              |                |               | 19,41<br>19,38 |
| 1d C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(146,2)  | b) 65 – 66° (0,3) <sup>y)</sup> | 60 %                         |              | 49,31<br>49,71 | 9,65<br>9,36  | 19,16<br>18,89 |
| 1e C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O<br>(220,3)              | a) 76°                          | 1.1.a): 50 %<br>1.1.b): 30 % |              | 70,87<br>70,65 | 9,15<br>8,93  | 12,72<br>12,70 |
| 1f C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(222,3) | a) 80°                          | 1.1.a): 60 %<br>1.1.b): 25 % |              | 64,84<br>64,77 | 8,16<br>7,90  | 12,60<br>12,62 |
| 1g C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O<br>(159,2)               | b) 70 – 71° (0,2)               | 93 %                         |              |                |               | 26,39<br>26,49 |
| 1h C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O<br>(172,3)               | b) 58° (0,6)                    | 47 %                         |              |                |               | 16,26<br>16,21 |
| 1i C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(174,2)  | b) 60° (0,4)                    | 45 %                         |              | 55,14<br>55,20 | 10,41<br>9,54 | 16,08<br>16,10 |

x) Lit.<sup>3)</sup> 51° (0,1); y) Lit.<sup>3)</sup> 60 – 65° (1,0)

### 2. Bis(tetrahydro-4H-1,4-thiazino-1.1-dioxid)-methan (4)

wurde in 90proz. Ausb. beim Einsatz von Tetrahydro-4H-1,4-thiazin-1.1-dioxid<sup>\*\*\*)</sup> als sek. Amin in die unter 1.2. beschriebene Umsetzung erhalten: Schmp. 174° (nach Waschen mit Äthanol und Benzol).

|   |               |        |        |         |
|---|---------------|--------|--------|---------|
| C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (282,4) | Ber.: C 38,28 | H 6,42 | N 9,29 | S 22,71 |
|   | Gef.: C 37,97 | H 5,98 | N 8,85 | S 22,28 |

### 3. Spaltung von 1e mit Phenylisocyanat

Zu 2,2 g (0,01 Mol) 1e in 20 ml absol. Benzol tropft man unter Rühren und Eiskühlung 1,2 g (0,01 Mol) Phenylisocyanat, gibt nach 1 Std. 40 ml Petroläther hinzu und saugt den Niederschlag ab. Mit Äthanol löst man 1,6 g (78 %) 1-Phenylcarbamoyl-piperidin (9a), Schmp. 170° (Lit.<sup>12)</sup> 169°),  $\lambda_{(c=O)}$  6,13  $\mu$ m; unlöslich in Äthanol verblieben 0,3 g (22 %) N-(2-Methylphenyl)-nitron (10), Schmp. 155°,  $\lambda_{(c=O)}$  6,25  $\mu$ m:

|  |               |        |         |
|--|---------------|--------|---------|
| 9a: C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O (204,3) | Ber.: C 70,56 | H 7,90 | N 13,71 |
|  | Gef.: C 70,52 | H 7,88 | N 13,65 |

<sup>\*\*\*)</sup> in 70proz. Ausb. aus äquimol. Mengen 25proz. Ammoniaklösung und Divinylsulfon; Sdp.<sub>0,6</sub> 144 – 144°; Schmp. 68°. Lit.: Schmp. 68 – 69°<sup>10)</sup>; Sdp.<sub>1</sub> 150 – 155°, Schmp. 72°<sup>11)</sup>.

10 A. H. Ford-Moore, J. chem. Soc. (London) 1949, 2433.

11 Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.G. (R. Gehm und J. Dehnert), Engl. Pat. 874.519; C. A. 56 P 10162 e (1962).

12 W. Gebhardt, Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 3033 (1884).

10: C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO (135,2)

Ber.: C 71,24

H 6,71

N 10,36

Gef.: C 71,09

H 6,72

N 10,30

4. Spaltung von 1c, d, g, h, i mit Phenylisocyanat (A), Cyclohexylisocyanat (B), 4-Chlorphenylisocyanat (C) bzw. Phenylisothiocyanat (D)

Zu 0,02 Mol 1 in 20 ml absol. Lösungsmittel tropft man unter Rühren und Eiskühlung 0,02 bzw. 0,04 Mol Iso(thio)cyansäureester in 20 ml absol. Lösungsmittel, rührt 30 Min. nach, läßt über Nacht kühl stehen, saugt den gebildeten Harnstoff 9 bzw. Thioharnstoff 12 ab (Umkristallisieren aus Äthanol) und gewinnt aus dem Filtrat das N.N'-Dihydroxyaminal 2 bzw. das 2.4-disubst. 1.2.4-Oxadiazolidon-(5) 11:

| Reaktanten | Lösungs-<br>mittel | Mol.-Verh. 1 : 1 |         | Reaktionsprodukte<br>Mol.-Verh. 1 : 2 |        |    |         |     |        |
|------------|--------------------|------------------|---------|---------------------------------------|--------|----|---------|-----|--------|
|            |                    |                  |         |                                       |        |    |         |     |        |
| 1c + A     | Benzol             | 9a               | (94 %); | 2b                                    | (69 %) | 9a | (73 %); | 11a | (6 %)  |
| 1c + B     | Benzol             | 9b               | (78 %); | 2b                                    | (57 %) |    |         |     |        |
| 1c + C     | Benzol             |                  |         |                                       |        | 9c | (91 %); | 11b | (10 %) |
| 1d + A     | Äther              | 9d               | (89 %); | 2b                                    | (55 %) |    |         |     |        |
| 1d + B     | Äther              | 9e               | (90 %); | 2b                                    | (60 %) |    |         |     |        |
| 1d + C     | Benzol             |                  |         |                                       |        | 9f | (86 %); | 11b | (11 %) |
| 1g + A     | Äther              | 9g               | (76 %); | 2b                                    | (44 %) |    |         |     |        |
| 1g + B     | Äther              | 9h               | (72 %); | 2b                                    | (28 %) |    |         |     |        |
| 1h + A     | Benzol             | 9a               | (80 %); | 2d                                    | (48 %) |    |         |     |        |
| 1h + B     | Benzol             | 9b               | (58 %); | 2d                                    | (40 %) |    |         |     |        |
| 1h + C     | Benzol             | 9c               | (54 %); | 2d                                    | (33 %) | 9c | (76 %); | 11c | (15 %) |
| 1h + D     | Benzol             | 12a              | (64 %); | 2d                                    | (25 %) |    |         |     |        |
| 1i + A     | Benzol             | 9d               | (58 %); | 2d                                    | (46 %) |    |         |     |        |
| 1i + B     | Benzol             | 9e               | (66 %); | 2d                                    | (43 %) |    |         |     |        |
| 1i + C     | Benzol             | 9f               | (75 %); | 2d                                    | (46 %) | 9f | (77 %); | 11c | (17 %) |
| 1i + D     | Benzol             | 12b              | (55 %); | 2d                                    | (24 %) |    |         |     |        |

2b, c und d<sup>13</sup>), 9a<sup>12</sup>), 9c<sup>14</sup>), 9d<sup>15</sup>), 9e<sup>16</sup>), 9f<sup>17</sup>), 9g<sup>18</sup>), 9h<sup>19</sup>), 12a<sup>12</sup>) und 12b<sup>20</sup>) wurden übereinstimmend mit den Angaben der Lit. gefunden.

13 G. Zinner und W. Kliegel, Chem. Ber. 99, 2686 (1966).

14 „Beilstein“ 20, 54.

15 R. A. Henry und W. M. Dehn, J. Amer. chem. Soc. 71, 2297 (1949).

16 M. Miyano, J. Amer. chem. Soc. 87, 3958 (1965).

17 D. J. Beaver, D. P. Roman und P. J. Stoffel, J. Amer. chem. Soc. 79, 1236 (1957).

18 S. Kushner, L. M. Brancone, R. I. Hewitt, W. L. McEwen, Y. Subarow, H. W. Stewart, R. J. Turner und J. J. Denton, J. org. Chemistry 13, 144 (1948).

19 H. Morren, S. Trolin, R. Denayer und E. Grivsky, Bull. soc. chim. Belges 59, 228 (1950); cit. nach C. A. 45, 6211 b,

20 R. A. Henry und W. M. Dehn, J. Amer. chem. Soc. 72, 2806 (1950).

**9b:** Schmp. 139 – 140° (Äthanol)

|                            |               |         |         |
|----------------------------|---------------|---------|---------|
| $C_{12}H_{22}N_2O$ (210,3) | Ber.: C 68,54 | H 10,55 | N 13,32 |
|                            | Gef.: C 68,56 | H 10,19 | N 13,31 |

**11a:** Schmp. 96 – 98° (Äthanol)

|                           |               |        |         |
|---------------------------|---------------|--------|---------|
| $C_9H_{10}N_2O_2$ (178,2) | Ber.: C 60,67 | H 5,53 | N 15,72 |
|                           | Gef.: C 60,87 | H 4,90 | N 15,84 |

**11b:** Schmp. 88° (Äthanol) (s.a.<sup>1)</sup>)

|                          |               |        |         |
|--------------------------|---------------|--------|---------|
| $C_9H_9ClN_2O_2$ (212,6) | Ber.: C 50,84 | H 4,27 | N 13,17 |
|                          | Gef.: C 51,09 | H 4,16 | N 13,33 |

**11c:** Schmp. 108° (Äthanol) (s.a.<sup>1)</sup>)

|                                |               |        |         |
|--------------------------------|---------------|--------|---------|
| $C_{11}H_{13}ClN_2O_2$ (240,7) | Ber.: C 54,89 | H 5,44 | N 11,64 |
|                                | Gef.: C 54,88 | H 5,49 | N 11,70 |

Anschrift: Prof. Dr. G. Zinner, D-33 Braunschweig, Beethovenstr. 55

[Ph 11]

## Vortragsreferate

In dieser Rubrik des „Archiv der Pharmazie“ werden Vorträge referiert, die bei Veranstaltungen der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft gehalten wurden und über die nicht in „Pharmazie in unserer Zeit“ berichtet wird.

### Hauptversammlung der DPhG 1971

Anlässlich der *Hauptversammlung der DPhG in Kiel* in der Zeit vom 29. September bis 3. Oktober 1971 wurden folgende Vorträge gehalten, von denen die zuerst aufgeführten in Form einer wissenschaftlichen Abhandlung in nächster Zeit im „Archiv der Pharmazie“ erscheinen und daher nicht referiert werden. Ebenso werden die in „Pharmazie in unserer Zeit“ referierten Vorträge hier nicht berücksichtigt.

- H. Loth, Frankfurt: **Untersuchungen zum Mechanismus der oxidativen Hydratisierung von Hydroxy- und Aminopyridonen** (H. Loth und B. Hempel, Archiv Ph 98).  
 K. Rehse, Berlin: **Der Apomorphinnachweis von Husemann** (Archiv Ph 95).  
 R. Haller, Freiburg: **Untersuchungen zur Stereochemie heterocyclischer Ketoxime und Hydrazone** (R. Haller und W. Ziriakus, Archiv Ph 83).  
 M. Haake, Marburg: **Heterocyclen-Synthesen mit azalogen Sulfonen** (Archiv Ph 99).  
 E. Röder, Bonn: **Zur Synthese von Pyrrolo [1,2-a]- und Pyridino-[1,2-a]-Indolen** (Archiv Ph 20).  
 H. Wollweber, Wuppertal-Elberfeld: **5-Aryl-2-imino-3H-oxazolol[3,4-a]-perhydroypyridine, Synthese, Konfigurationsbestimmung und pharmakologische Wirkung** (H. Wollweber, R. Hiltmann, Farnefabriken Bayer AG)