

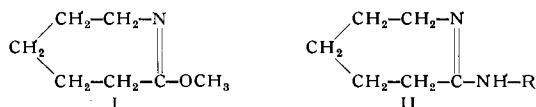
physiologischen Aufgabe verschiedene Veresterungsstufen im pflanzlichen Organismus eingeht. Ungefähr 18 % der in der Halmwand eingebauten Kieselsäure müssen aber fest an die Gerüst-cellulose oder in diese eingebaut sein, da sich diese Si-Menge erst nach Lösung der Cellulose in Cuproxam abtrennen läßt. [VB 413]

am 10. Juni 1952

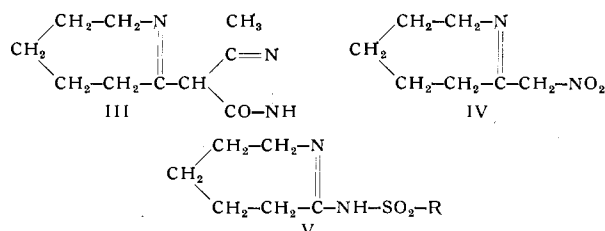
H. BREDERECK, Stuttgart: *Reaktionen mit Formamid.*

α -Phenylendiamin gab mit Formamid Benzimidazol und allgemein mit Säureamiden die entsprechenden 2-Alkylbenzimidazole. Die Umsetzungen mit den Amiden der Dicarbonsäuren verliefen analog. Mit Oxamid entsteht Dibenzimidazolyl, mit Malonsäureamid Dibenzimidazolyl-methan, mit Bernsteinsäureamid Dibenzimidazolyl-äthan. Aliphatische und aromatische Acyloine geben mit Formamid Imidazol. Der Mechanismus der Reaktion wurde erläutert und dabei als Zwischenprodukt ein α -Aminoketon bzw. ein Oxazol angenommen. Demgemäß ließen sich α -Amino-ketone, aber auch unter reduzierenden Bedingungen die Vorstufen, α -Iso-nitroso-ketone, in Imidazole überführen. Ebenso konnten zahlreiche Oxazole mit Formamid in Imidazole umgewandelt werden. Schließlich geben auch Halogenketone mit Formamid Imidazole.

Der durch Methylierung von Caprolactam mit Dimethylsulfat leicht zugängliche Caprolactim-O-methyläther^{1, 2)} (I) ist zu zahlreichen Umsetzungen fähig. Durch Erhitzen mit höheren Alkoholen in Gegenwart von etwas Natrium sind leicht Umätherungen möglich, wobei Methylalkohol abgespalten wird. Der Geruch dieser höheren Äther, welcher z.T. an den von Terpenen erinnert und zugleich etwas amin-artig ist, erwies sich in Riechstoff-Kombination als interessant. Phenole lassen sich nicht in gleicher Weise mit Caprolactimäther umsetzen.



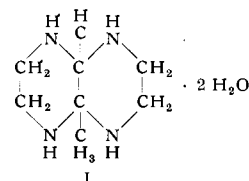
Da der Caprolactim-O-methyläther ein cyclischer Iminoäther ist, kann er leicht mit allen möglichen aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Aminen umgesetzt werden²⁾, wobei amidin-artige Produkte der allgemeinen Formel (II) entstehen. Überraschenderweise reagieren auch Amine, welche praktisch keine basischen Eigenschaften mehr besitzen wie z. B. Aminotriazol und Aminotetrazol in gleicher Weise. Von diesem Befund ausgehend wurde auch die Umsetzung des einfachen 3-Methyl-5-pyrazolons versucht. Dabei stellte es sich heraus, daß diese Verbindung mit ihrer aktiven Methylengruppe reagiert hat. Unter Abspaltung von Methylalkohol wird eine neue C—C-Bindung aufgebaut (III). Diese Reaktion läßt sich auf viele Verbindungen mit aktiver Methylengruppe übertragen, z. B. auf Acetessigester, Acetylaceton, Cyanessigester, Malonester, Barbitursäure, Rhodanin und zahlreiche Pyrazolone. Auch das einfache Nitromethan ergibt durch Erhitzen mit Caprolactimäther eine Verbindung dieses Typs³⁾ (IV).



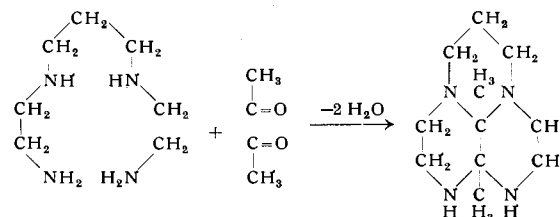
spaltung von Methylalkohol, wobei an Stelle der OCH_3 -Gruppe die Sulfamid-Gruppe eintritt (V). Die Reaktion wurde mit aliphatischen und aromatischen Sulfamiden vorgenommen, wobei allerdings nur Sulfamide primärer Amine verwandt werden können. Sie gelingt auch mit Sulfurylamid, das nur mit einer Amino-Gruppe in die Molekel eintritt. Es wurde darauf hingewiesen, daß Caprolactim-O-methyläther auch in anderer Weise reagieren kann, indem diese Verbindung nämlich z. B. auf Mercaptane vom Typ des Mercaptobenzthiazols methylierend wirkt, wobei Caprolactam zurückgebildet wird.

Die Nachweismethoden von *Piccard*⁴⁾ – Jodfarbe – und von *Davidson*⁵⁾ – Solvataion von Eisen(III)-rhodanid – werden in Mikro-rhodanid-Methode abgewandelt und kritisch verglichen. Die Eisen(III)-rhodanid-Methode zeigte sich eindeutig überlegen und ist bei Abwesenheit von N und S recht zuverlässig. Es wird ferner ein neues, allgemein anwendbares Verfahren beschrieben, das auf der Crackung der zu untersuchenden Substanz (3–5 mg) im N_2 -Strom an einem Pt-Kontakt beruht. Das hierbei u. a. entstehende CO wird in der Vorlage mit CuCl absorbiert und mit Palladiumsalz nachgewiesen.

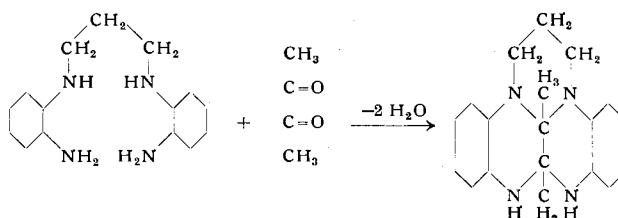
Durch Umsetzung von 2 Mol Äthylendiamin mit 1 Mol Diacetyl in Benzol wurde eine kristallisierte Verbindung erhalten, die auf Grund der Analysenergebnisse die Formel I zugeschrieben wird.



Das zugrunde liegende Ringsystem wird in Analogie zum Naphthdioxan als Naphthpiperazin bezeichnet. Die Formulierung dieser Verbindung als 9,10-Dimethyl-naphthpiperazin-dihydrat wird dadurch bestätigt, daß es gelang, durch Kondensation von Diacetyl mit N,N'-Bis-(2-amino-äthyl)-1,3-diaminopropan eine kristallisierte Verbindung zu erhalten, deren Analyseergebnisse zeigen, daß es sich um 1,8-Trimethylen-9,10-dimethyl-naphthpiperazin handeln muß.



Durch Kondensation von Benztriazol mit 1,3-Dibrompropan wurde 1,1'-Trimethylen-bis-(benztriazol) erhalten. Die hydrierende Spaltung dieser Verbindung ergab N,N'-Bis-(2-amino-phenyl)-1,3-diamino-propan, das durch Kondensation mit Diacetyl-1,8-Trimethylen-9,10-dimethyl-2,3,6,7-dibenz-naphthpiperazin ergab.



¹) P. Schlack, A. P. 2356622.

²⁾ R. E. Benson, T. L. Cairns, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2115 [1948].

a) Farbenfabriken Bayer, S. Petersen, DBP.-Anm. F. 5300 v. 21. 12. 1950.

⁴) Helv. chim. Acta 5, 243 [1922].

⁵⁾ Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 12, 40 [1940].