

In der noch im Wachstum befindlichen Roggenhalmwand ließ sich außerdem ein anderer Si-Komplex nachweisen, in dem wohl die Beteiligung der Komponenten gleich war, in dem aber das SiO_2 -Galactose-Verhältnis 1:1 betrug. Es scheint, daß die Kieselsäure mit Zuckerkomponenten je nach der ihr zukommenden

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

GDCh-Ortsverband Bonn

am 10. Juni 1952

Anlässlich des 65. Geburtstages von Prof. Dr. B. Helferich (Bonn) fand eine Sondersitzung des GDCh-Ortsverbandes statt, auf der folgende Vorträge gehalten wurden:

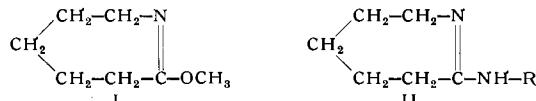
H. BREDERECK, Stuttgart: *Reaktionen mit Formamid.*

Der Mechanismus der früher gefundenen Umwandlung von Harnsäure in Xanthin mittels Formamid wurde erläutert.

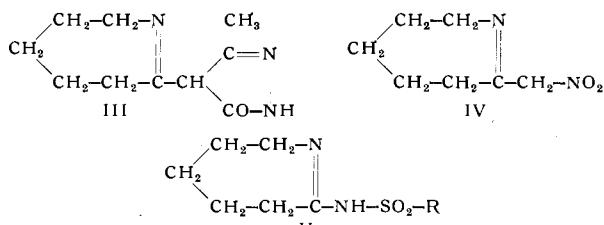
α -Phenyldiamin gab mit Formamid Benzimidazol und allgemein mit Säureamiden die entsprechenden 2-Alkylbenzimidazole. Die Umsetzungen mit den Amiden der Dicarbonsäuren verliefen analog. Mit Oxamid entsteht Dibenzimidazolyl, mit Malonsäureamid Dibenzimidazolyl-methan, mit Bernsteinsäureamid Dibenzimidazolyl-äthan. 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.

S. PETERSEN, Leverkusen: *Niedermolekulare Umsetzungprodukte des Caprolactams.*

Der durch Methylierung von Caprolactam mit Dimethylsulfat leicht zugängliche Caprolactim-O-methyläther,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 Methylen-Gruppe reagiert hat. Unter Abspaltung von Methylalkohol wird eine neue C-C-Bindung aufgebaut (III). Diese Reaktion läßt sich auf viele Verbindungen mit aktiver Methylen-Gruppe 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).



Weiter wurden die Reaktionen von Caprolactim-O-methyläther mit Carbonamiden und Sulfamiden untersucht. Vor allen Dingen die Sulfamide reagieren außerordentlich leicht unter Ab-

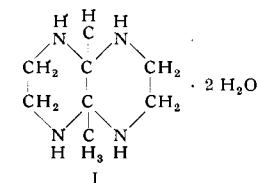
spaltung von Methylalkohol, wobei an Stelle der OCH_3 -Gruppe die Sulfamid-Gruppe eintritt (V). Die Reaktion wurde mit aliphatischen und aromatischen Sulfamiden vorgenommen, wobei allerdings nur Sulfamide primärer Amine verwandt werden können. Sie gelingt auch mit Sulfurylamid, das nur mit einer Amino-Gruppe 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.

J. GOERDELER, Bonn: *Zum Nachweis von Sauerstoff in organischen Substanzen.*

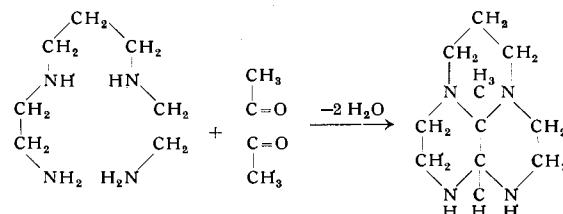
Die Nachweismethoden von Piccard⁴⁾ – Jodfarbe – und von Davidson⁵⁾ – Solvatation von Eisen(III)-rhodanid – werden in Mikroverfahren abgewandelt und kritisch verglichen. Die Eisen(III)-rhodanid-Methode zeigte sich eindeutig überlegen und ist bei Abwesenheit von N und S recht zuverlässig. Es wird ferner 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.

H. STETTER, Bonn: *Über neue Reaktionsprodukte des Diacetyl's mit Äthylendiamin und Polyaminen.*

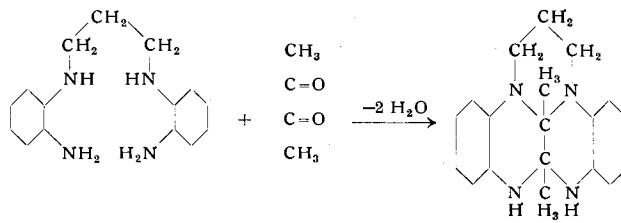
Durch Umsetzung von 2 Mol Äthylendiamin mit 1 Mol Diacetyl in Benzol wurde eine kristallisierte Verbindung erhalten, der auf Grund der Analysenergebnisse die Formel I zugeschrieben wird.



Das zugrunde liegende Ringsystem wird in Analogie zum Naphthdioxan als Naphthpiperazin bezeichnet. Die Formulierung dieser Verbindung als 9,10-Dimethyl-naphthpiperazindihydrat 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 Analysenergebnisse 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-diaminopropan, das durch Kondensation mit Diacetyl 1,8-Trimethylen-9,10-dimethyl-2,3,6,7-dibenz-naphthpiperazin ergab.



[VB 408]

¹⁾ P. Schlack, A. P. 2356622.

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

³⁾ 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].