

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an Oligoamiden<sup>2)</sup>, Oligoestern und Oligopeptiden als Modellen für lineare makromolekulare Substanzen wie Polycaprolactam, Nylon, Terylene, Scidenfibroin wurden einige lineare Oligoester der Terephthalsäure mit Glykol dargestellt, von denen nur der Terephthalsäurebis-glykolester bekannt war<sup>3)</sup>. Unsere Verbindungen sind in der Tabelle zusammengestellt. Zur besseren Übersicht bedienen wir uns einer vereinfachten Schreibweise, in welcher [T] den Terephthaloyl-Rest und [G] den Glykol-Rest  $-OCH_2CH_2O-$  bedeuten. Die Makromolekel kann dann als  $HO[GT]_nH$  bezeichnet werden. Die Oligoester umfassen Oxyssäuren  $HO[GT]_nH$ , Dicarbonsäuren  $HO[GT]_nT-OH$  und Diole  $H[GT]_nG-H$ . Von den Dicarbonsäuren wurden die drei- und fünfgliedrigen Verbindungen als Dimethylester gewonnen. In der Reihe der Diole kamen wir bis zum neungliedrigen  $H[GT]_4G-H$ . Von der zweigliedrigen Oxyssäure wurden zwei Derivate und das Kaliumsalz analysenrein dargestellt.

Die Oligoester wurden nach zwei Methoden gewonnen:

1.) Synthese durch Aufbau einer Esterbindung nach den üblichen Methoden:

a) Säurechlorid + Alkohol: Verbindungen III, VII der Tab., b) Umestern: Verbindungen I, III, IV, VI, X der Tabelle, c) Alkalisalz + Halogenalkyl: Verbindungen VI, VIII.

2.) Oligokondensation von geeigneten Diolen durch Schmelzen, bis die berechnete Menge Glykol entwichen ist: Verbindungen II, III, IV der Tabelle.

Von der Verbindung I wurden die Diacetyl-Verbindung (Fp 78–79 °C), Dibenzoyl-Verbindung (Fp 102–103 °C) und das Diphenylurethan (Fp 192 °C) dargestellt.

Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Versiefungszahl und Schmelzpunkt, einige auch durch Bestimmung der  $R_f$ -Werte (besonders in Phenol-Wasser-Aceton-Gemischen) und durch Debye-Scherrer- und Kratky-Röntgenogramme<sup>4)</sup>, Ultrarotspektrum und Viscosimetrie charakterisiert.

In der Reihe der Oligamide vom Nylontyp<sup>2)</sup> gab bereits der Ester der zweigliedrigen Aminosäure die typischen Röntgenreflexe bei 4,4 und 3,7 Å, wie sie beim makromolekularen Nylon bekannt sind. Auch bei folgenden Oligoestern unserer Tabelle werden im Röntgenogramm<sup>4)</sup> dieselben Weitwinkelreflexe gefunden wie beim Polyterephthalsäureglykolester: Die drei- und fünfgliedrigen Dicarbonsäureester VI und VII und die sieben- und neungliedrigen Diole III und IV. Eine ausführliche Mitteilung ist in Vorbereitung.

Wir danken der deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und dem Chemiefonds, Düsseldorf, für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Eingeg. am 10. Januar 1954 [Z 147]

### Mannich-Reaktion mit Malein- und Phthalhydrazid\*)

Von Doz. Dr. H. HELLMANN und I. LÖSCHMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie und dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Tübingen

Im Rahmen von Untersuchungen über die Mannich-Reaktion mit N-H-aciden Verbindungen als acide Komponente und die Reaktionsweise tert. N-Mannich-Basen bei Kondensationen mit C-H- bzw. N-H-aciden Verbindungen wurden kürzlich die Mannich-Basen des Phthalimids näher untersucht. Es ergab sich, daß die Mannich-Basen dieses cyclischen Amids nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten reagieren wie entspr. C-Mannich-Basen<sup>5)</sup>. Im Hinblick auf den Chemismus der Reaktionen erschien eine Untersuchung der Mannich-Basen von cyclischen Säurehydraziden besonders aufschlußreich – vorausgesetzt, daß die cyclischen Hydrazide überhaupt eine Mannich-Reaktion eingehen. Zunächst wurden zwei Vertreter dieser noch wenig erforschten Verbindungsklassen ausgewählt, die in jüngster Zeit die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt haben, nämlich Maleinhydrazid durch seine eigenartige wachstumshemmende Wirkung auf Pflanzen<sup>6)</sup> und Phthalhydrazid wie Maleinhydrazid als Ausgangsmaterial in der Heilmittelsynthese<sup>7)</sup>.

<sup>2)</sup> Vgl. P. Rathgeber, Dissertation Heidelberg, Sept. 1953; H. Zahn u. P. Rathgeber, *Melliand Textilber.* 34, 749 [1953]; H. Zahn, P. Rathgeber u. W. Lauer, Vortrag Berlin 9. 4. 1954 (diese Ztschr. 66, 301 [1954]).

<sup>3)</sup> A. Ch. Farthing, Imperial Chemical Industries, Ltd. London, E. P. 623 669 (9. 5. 1947) u. DBP. 905 736 (21. 1. 1954).

<sup>4)</sup> Aufgenommen von Herrn Dr. W. Gerstner.

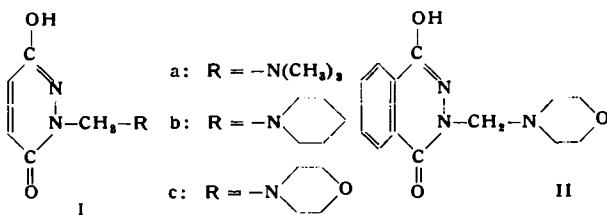
<sup>5)</sup> III. Mittlg. „Über N-Mannich-Basen“.

<sup>6)</sup> H. Hellmann, I. Löschmann u. F. Lingsens, *Chem. Ber.* 87, 1690 [1954].

<sup>7)</sup> D. L. Schoene u. O. L. Hoffmann, *Science* [New York] 109, 588 [1949].

<sup>8)</sup> J. Druey u. Mitarbeiter, *Helv. chim. Acta* 37, 837 [1954] und frühere Arbeiten.

Es wurde gefunden, daß beide cyclischen Hydrazide glatt die Mannich-Reaktion eingehen können. Man erhält die tert. Mannich-Basen Ib und Ic in praktisch quantitativer Ausbeute, wenn man Maleinhydrazid mit Formalin und Piperidin bzw. Morpholin in molekularem Verhältnis ohne Lösungsmittel und ohne Kondensationsmittel unter Kühlung zusammen gibt. Das Reaktionsgemisch wird unter starker Erwärmung klarflüssig und verfestigt sich bei lebhaftem Anreiben nach wenigen Minuten infolge kristalliner Abscheidung der Base. Zur Bildung von II muß das Gemisch der Komponenten in alkoholischer Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt werden und zur Bildung von krist. Ia ist es erforderlich, die alkoholische Lösung der Komponenten einige Tage bei Zimmertemperatur stehen zu lassen. Die Basen werden aus Äthanol in gut kristallisierter Form erhalten.



N-Dimethylaminomethyl-maleinhydrazid (Ia) ( $C_7H_{11}O_2N_3$ ) 169,18; ber. C 49,49, H 6,55, N 24,84, gef. C 49,77, H 6,64, N 24,45. Fp 168 °C.

N-Piperidinomethyl-maleinhydrazid (Ib) ( $C_{12}H_{19}O_2N_3$ ) 209,24; ber. C 57,40, H 7,23, N 20,08, gef. C 57,25, H 7,28, N 19,96. Fp 178 °C.

N-Morpholinomethyl-maleinhydrazid (Ic) ( $C_{11}H_{15}O_3N_3$ ) 211,22; ber. C 51,17, H 6,20, N 19,90, gef. C 51,05, H 6,31, N 20,19. Fp 183 °C.

N-Morpholinomethyl-phthalhydrazid (II) ( $C_{13}H_{17}O_3N_3$ ) 261,27; ber. C 59,76, H 5,79, N 16,08, gef. C 60,02, H 5,94; N 15,97. Fp 184 °C.

Ein ausführlicher Bericht über Synthese, Eigenschaften und Reaktionsweise der Mannich-Basen von cyclischen Hydrazinderivaten mit Diskussion der experimentellen Befunde erscheint demnächst an anderer Stelle.

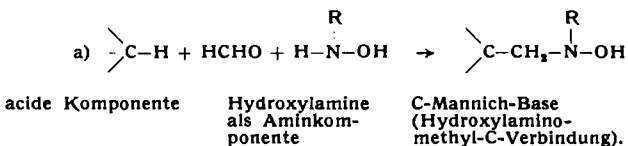
Eingeg. am 7. Januar 1955 [Z 146]

### N-Substituierte Hydroxylamine als acide Komponente in der Mannich-Reaktion\*)

Von Dozent Dr. HEINRICH HELLMANN und KARL TEICHMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie und dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Tübingen

Hydroxylamin und seine Abkömmlinge sind bisher nur als Amin-Komponente in der Mannich-Reaktion verwendet worden. *Betti*<sup>1)</sup> und *Hartough*<sup>2)</sup> haben unsubstituiertes Hydroxylamin mit Formaldehyd und  $\beta$ -Naphthol bzw. Thiophen kondensiert. In der *Sandmeyer*schen Aldehydsynthese<sup>3)</sup> werden m-Phenylhydroxylamin-sulfonsäuren mit Formaldehyd und Phenolen bzw. Anilinen zur Reaktion gebracht, wobei primär Phenylhydroxylaminomethyl-phenole bzw. -aniline gebildet werden dürften. *Thesing*, *Uhrig* und *Müller*<sup>4)</sup> beschreiben die Kondensation von Methyl- und Cyclohexyl-hydroxylamin mit Formaldehyd und Indol, Acetophenon, Cyclohexanon, Benzoylessigester, Dimethylanilin und Antipyrin zu disubstituierten Hydroxylaminen. Bei all diesen Kondensationen werden Stoffe mit reaktivem Wasserstoff am Kohlenstoff als acide Komponente verwendet:



Mannich-Reaktionen mit Hydroxylaminen als acide Komponente sind noch nicht bekannt geworden. Im Rahmen unserer Untersuchungen über N-Mannich-Basen haben wir entspr. Versuche angestellt und dabei gefunden, daß  $\beta$ -Arylhydroxylamine

<sup>\*)</sup> IV. Mittlg. „Über N-Mannich-Basen“.

<sup>1)</sup> M. Betti, *Gazz. chim. Ital.* 36, 1, 388 [1906].

<sup>2)</sup> H. D. Hartough, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 1355 [1947].

<sup>3)</sup> Vgl. O. Bayer in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der organ. Chemie*, 4. Aufl. VII/1 (Stuttgart 1954), S. 39.

<sup>4)</sup> J. Thesing, H. Uhrig u. A. Müller, diese Ztschr. 67, 31 [1955].