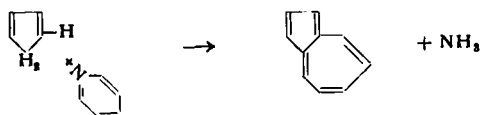


Die Beobachtung, daß bereits das durch Aufspaltung des Pyridins unmittelbar zu erhaltende Produkt (IX) mit Cyclopentadien in Gegenwart von Natriumalkoholat kondensiert, vereinfacht die Darstellung des Fulvens (VI) sehr.

VI spaltet bei ca. 250 °C, besonders vorteilhaft in organischen basischen Lösungsmitteln, recht schnell N-Methyl-anilin ab und liefert in etwa 73proz. Ausbeute Azulen. Das Azulen ist nach einer einfachen Sublimation des Rohprodukts schmelzpunktrein. Reinigung durch Chromatographie oder über das Trinitrobenzolat ist nicht nötig.

2) Die nahe Beziehung zwischen Glutacon-dialdehyd und Pyridin läßt die neue Azulen-Synthese schematisch auf eine Kondensation von Pyridin und Cyclopentadien unter Ammoniak-Abspaltung zurückführen.



Dieses Grundprinzip wurde weitgehend durch Versuche verwirklicht, die zeigten, daß eine große Anzahl quartärer Pyridiniumsalze und verwandter Stoffe (z. B. die Pyridin-SO₂-Verbindung) mit Cyclopentadien-Alkaliverbindungen in geeigneten Lösungsmitteln oder mit Cyclopentadien in Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln Reaktionsprodukte liefert, denen vermutlich eine Fulven-Struktur zukommt und die bei höheren Temperaturen in basischen Lösungsmitteln glatt in Azulene umgewandelt werden können. Diese Synthese ist so einfach und mit so geringen Mitteln ausführbar, daß sie sich ausgezeichnet als Vorlesungsversuch eignet.

3) Durch Anwendung von substituierten Cyclopentadienen, die aus entspr. Fulvenen durch partielle Hydrierung in großer Zahl zugänglich wurden, gelang die Synthese von 1- bis 3-fach im 5-Ring substituierten Azulen. Enthält eine Cyclopentadien-Molekel nur einen Substituenten, so entstehen bei den beschriebenen Azulen-Synthesen stets 1- bzw. 3-Derivate.

Aus dem Inden konnte das 1,2-Benzazulen erhalten werden. Zur Synthese von im 7-Ring substituierten Azulen eignet sich besonders die Umsetzung von Cyclopentadien-Alkaliverbindungen mit den quartären Salzen substituiertes Pyridine.

Es wurden bisher 19 Azulene dargestellt, von denen die folgenden neun bereits bekannt waren:

1-Methyl-, 1-Isopropyl-, 1-Phenyl-, 1-Isopropyl-6-methyl-, 5-Methyl-, 5-Isopropyl-, 5-Isopropenyl-, 6-Methyl-azulen und Azulen-(1)-carbonsäuremethylester. Die anderen 10 sind neu. Darunter befinden sich die folgenden:

1-[Undecyl-(2)]-(Öl), 1-Benzhydryl- (Fp 87 °C), sowie 1-[Diäthylamino-isopropyl]-azulen (Öl).

Unter den neuen Azulen sind auch solche mit heterocyclischen Substituenten im Kern und verschiedenen oben noch nicht genannten funktionellen Gruppen in der Seitenkette.

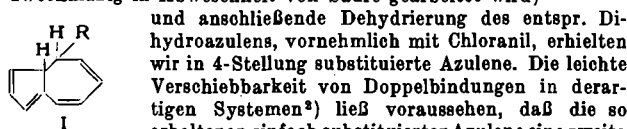
Eingeg. am 7. Mai 1955 [Z 194]

Einführung von Substituenten in den 7-Ring des Azulens mit Hilfe metallorganischer Verbindungen

Von Dr. KLAUS HAFNER
und Dipl.-Chem. HELMUT WELDES

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Die Erkenntnis, daß das Azulen ein inneres Fulven darstellt, gab zu Versuchen Anlaß, Metallalkyle bzw. -aryle auf das kondensierte 5-, 7-Ring-System einwirken zu lassen. Es lag die Vermutung nahe, daß sich die metallorganischen Verbindungen an die Fulven-Bindungen¹ des Azulens addieren unter Bildung von Metallalkyl- oder -aryl-dihydroazulen (I). Eingehende Versuche bestätigten diese Vorstellung. Durch Hydrolyse von I (bei der zweckmäßig in Abwesenheit von Säure gearbeitet wird)



und anschließende Dehydrierung des entspr. Dihydroazulens, vornehmlich mit Chloranil, erhielten wir in 4-Stellung substituierte Azulene. Die leichte Verschiebbarkeit von Doppelbindungen in derartigen Systemen² ließ voraussehen, daß die so erhaltenen einfach substituierten Azulene eine zweite Molekel einer metallorganischen Verbindung addieren, was auch in der Tat der Fall ist, und zu in 4- und 8-Stellung disubstituierten Azulen führt. Bisher konnten nach dieser Methode mit guten Ausbeuten die bereits bekannten Kohlenwasserstoffe 4-Methyl-,

¹) K. Ziegler u. W. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 511, 101 [1934].

²) Vgl. hierzu K. Ziegler u. F. Crössmann, ebenda 511, 89 [1934].

4-Äthyl-, 4-Phenyl-, 4,8-Dimethyl-, 1,4,8-Trimethyl- und 6-Isopropyl-4,8-dimethyl-azulen hergestellt werden. Weitere 11 sind neu. Darunter befinden sich u. a.:

| | | |
|---|-----------------|---------------|
| 4-Butylazulen | blaues Öl | |
| 4-Phenylisopropylazulen | blaues Öl | |
| 4,8-Diphenylazulen | blaue Kristalle | Fp 177–178 °C |
| 4-Phenyl-8-methylazulen | blaues Öl | |
| 4-[p-Dimethylamino-phenyl]-azulen | grüne Nadeln | Fp 121–122 °C |
| 4,8-Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-azulen | grüne Kristalle | Fp 252–253 °C |

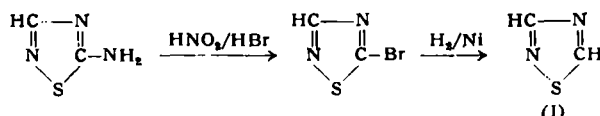
Als metallorganische Komponenten werden alkaliorganische Verbindungen sowie deren leicht zugängliche Komplexe mit Verbindungen vom Typ AlR₃ verwandt.

Eingeg. am 7. Mai 1955 [Z 195]

Das 1,2,4-Thiodiazol

Von Doz. Dr. J. GOERDELER und Dr. O. TEGTMEYER
Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Kürzlich wurden Herstellung und Eigenschaften des 1,3,4-Thiodiazols beschrieben¹). Das bisher unbekannte isomere 1,2,4-Thiodiazol (I) haben wir entsprechend erhalten:



Wegen der hohen Flüchtigkeit der Verbindung (sie geht mit Methanol und z. T. auch mit Äther-Dämpfen fort) bot die Isolierung gewisse Schwierigkeiten.

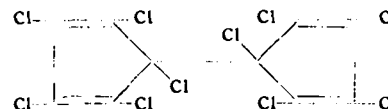
1,2,4-Thiodiazol ist eine farblose, leicht bewegliche, ziemlich schwere Flüssigkeit (d₄₀ 1,3298), die im Geruch dem Pyrimidin ähnelt, Fp –33°, Kp 121 °C. Ihr Absorptionsmaximum liegt in Hexan bei 229 mμ (log ε 3,7). Die Substanz ist thermisch und im Licht recht beständig, die meisten chemischen Agentien jedoch öffnen den Ring. Mit starken Säuren, Methyljodid, Schwermetallsalzen, Brom werden Salze bzw. Additionsverbindungen gebildet, deren Stabilität in weiten Grenzen variiert. Substitutionen, z. B. auch mit Hilfe von metallorganischen Verbindungen, widerstandsetzte sich das Thiodiazol. Eingeg. am 21. April 1955 [Z 188]

Perchlor-1,1'-dihydro-fulvalen*)

Von Priv.-Doz. Dr. A. ROEDIG und Dipl.-Chem. L. HÖRNIG
Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

Die Einwirkung von Metallen (Al, Mg, Zn, Cu) auf niedere aliphatische Polychlor-Verbindungen mit reaktiven Dichlormethyl- und Trichlormethyl-Gruppen ist mehrfach zur Synthese von höheren Polychlorpolyenen herangezogen worden²).

Es wurde nun gefunden, daß dieses Verfahren auch auf cyclische Polychlor-Verbindungen mit aktiven Allylchloratomen anwendbar ist. So läßt sich Hexachlor-cyclopentadien mittels Kupfer in wäßrigem Methanol unterhalb 20 °C in Perchlor-1,1'-dihydro-fulvalen vom Fp 124 °C überführen.



Andere, für diese Verbindung mögliche Strukturen sind mit der verhältnismäßig hohen Alkali- und Säurebeständigkeit der Verbindung sowie deren Farblosigkeit (vgl. das rote Perchlorfulven³)) nicht in Einklang zu bringen.

40 g Hexachlor-cyclopentadien werden mit 200 cm³ 80proz. wäßrigem Methanol bei 17 °C kräftig gerührt. Man gibt insgesamt 7 g feinst gepulvertes Kupfer in drei gleichen Portionen nach jeweils 20–30 min zu, wobei sich das Reaktionsgemisch zuerst braun-gelb, später tief grün verfärbt. Nachdem alles Kupfer gegeben ist, wird noch 85 min bei derselben Temperatur weiter gerührt. Man gießt unter Umrühren in eine Mischung von 10 cm³ konz. Salzsäure und 300 cm³ Wasser, läßt das braune Reaktionsprodukt im Eisbad absitzen, dekantiert die wäßrige Schicht ab

¹) J. Goerdeler u. J. Ohm, diese Ztschr. 65, 561 [1953].

²) III. Mittellung: Über aufbauende Enthalogenierung von Polychlorverbindungen.

³) A. Roedig, Experientia 4, 305 [1948]. H. J. Prins, Rec. trav. chim. Pays-Bas 68, 419 [1949]. A. Roedig, G. Voss u. E. Kuchinke, Liebigs Ann. Chem. 580, 24 [1953]. A. Roedig u. K. Kiepert, Liebigs Ann. Chem. 593, 55 [1955], II. Mitt. dieser Reihe.

⁴) A. Roedig, Liebigs Ann. Chem. 569, 161 [1950].

und wäscht einige Male mit destilliertem Wasser und kaltem Methanol. Zur Reinigung löst man in etwa 20° warmem Tetrachlorkohlenstoff, saugt von den ungelösten Rückständen ab und verdampft das Lösungsmittel. Das zurückbleibende braun-rote Öl kristallisiert beim Abkühlen. Ausbeute 20–21 g.

Nach Umkristallisation aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle erhält man farblose Kristalle, Fp 124 °C.

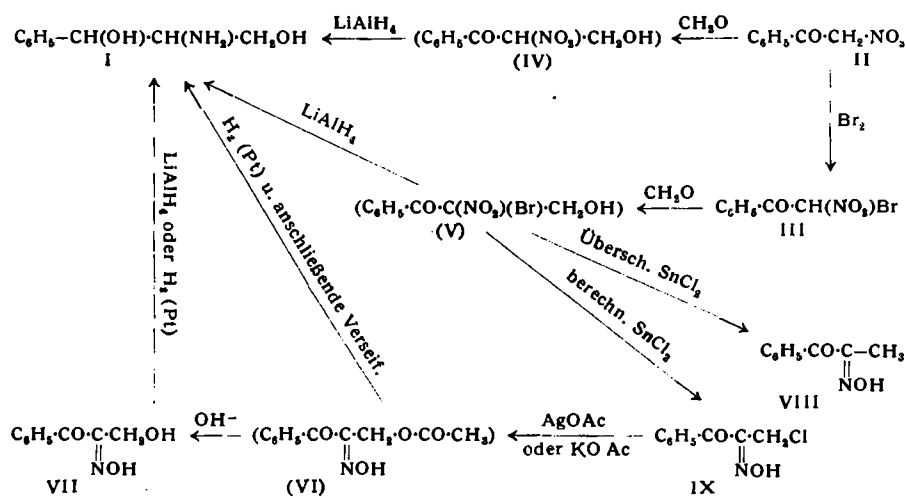
$C_{10}Cl_{10}$ (474,67) Ber.: C 25,30 %, H 0,00 %, Cl 74,69 %
Gef.: C 25,62 %, H 0,55 %, Cl 74,27 %

Eingeg. am 28. April 1955 [Z 196]

Neuer Weg zur Darstellung des 2-Amino-1-phenyl-propandiols-(1,3)*

Von Prof. Dr. A. DORNOW und cand. chem. ARNO MÜLLER
Aus dem Institut für Organische Chemie der T. H. Hannover

Wir fanden einen neuen Weg zur Darstellung des für Chloromycetin-Synthesen wichtigen 2-Amino-1-phenyl-propandiols-(1,3). Dieser besteht darin, daß man das leicht zugängliche ω -Nitroacetophenon (II) bzw. ω -Brom- ω -nitro-acetophenon (III)



in Gegenwart eines schwach basischen Katalysators mit Formaldehyd kondensiert und das Umsetzungsprodukt (IV) bzw. (V) entweder direkt oder besser auf dem Umwege über das α -Isonitroso- β -acetoxy-propionphenon (VI)¹⁾ oder das α -Isonitroso- β -oxy-propionphenon (VII)²⁾ reduziert.

Zur Herstellung des α -Isonitroso- β -oxy-propionphenons (VII) setzten wir das Kondensationsprodukt aus ω -Brom- ω -nitro-acetophenon und Formaldehyd (V) mit der berechneten Menge Zinn-(II)-chlorid um (mit überschüssigem Reduktionsmittel entsteht α -Isonitroso-propionphenon (VIII)) und erhielten zunächst das β -Chlor- α -isonitroso-propionphenon (IX), das durch Umsetzung mit Acetat den Essigsäureester (VI) lieferte, der zum α -Isonitroso- β -oxy-propionphenon (VII) verseift wurde.

Bei der Isolierung und Reinigung des Aminoalkohols (I) verwerteten wir unsere Feststellung, daß die beiden diastereomeren Formen von I in Alkohol schwer lösliche, neutrale Oxalate bilden.

Eingeg. am 22. April 1955 [Z 189]

Bouillon-Geruch der Proteinhydrolysate

Von Prof. Dr. H. BROCKMANN und Dr. B. FRANCK

Aus dem Organisch-Chemischen Institut
der Universität Göttingen

D. M. P. Phillips³⁾ hat kürzlich festgestellt, daß der typische Bouillon-Geruch von Protein-Hydrolysaten nur dann auftritt, wenn die Proteine Threonin enthalten. Nach den Ergebnissen verschied-

* Über allphatische Nitro-Verbindungen XIII. IX. Mitteilung: Liebigs Ann. Chem. 588, 62 [1954]; X., XI., XII. Mitteilung zur Veröffentlichung in Liebigs Ann. Chem. eingereicht.

¹⁾ Diese Verbindung wurde auf anderem Wege von G. Carrara, V. d'Amato u. M. Bellenghi (Gazz. chim. Ital. 80, 826 [1950]) hergestellt und daraus durch stufenweise durchgeführte Reduktionen das 3-Acetoxy-2-acetamino-1-phenyl-propanol-(1) erhalten. F. P. 1019467 v. 3. 6. 50/22. 1. 53, Ital. Prior. 22. 12. 49, Schwz. P. 290142 v. 20. 12. 50/16. 7. 53, Ital. Prior. 22. 12. 49.

²⁾ Vgl. G. Carrara, V. d'Amato u. M. Bellenghi, Gazz. chim. Ital. 80, 826 [1950].

³⁾ D. M. P. Phillips, Nature [London] 173, 1092 [1954].

ener Autoren^{4, 5, 6)} können die β -Oxy- α -amino-säuren Serin und Threonin unter den Bedingungen der Proteinhydrolyse in α -Keto-säuren übergehen. Wie wir an synthetischer α -Ketobuttersäure feststellten, zeigt diese in geringer Konzentration einen ungewöhnlich intensiven und anhaltenden Bouillon-Geruch. Zweifellos rührt der Bouillon-Geruch der Proteinhydrolysate von α -Ketobuttersäure her, die während der Hydrolyse aus Threonin entsteht.

Eingegangen am 21. Mai 1955 [Z 201]

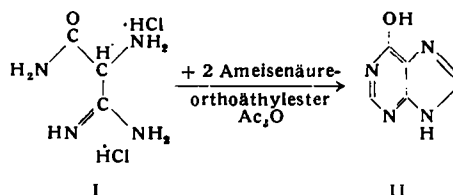
Eine neue Synthese von Purinen¹⁾

Von Dr. EKKEHARD RICHTER²⁾
und Dr. E. C. TAYLOR jr.³⁾

Aus dem William Albert Noyes Laboratory, University of Illinois, Urbana, Ill. und dem Frick Chemical Laboratory, Princeton University, Princeton N. J.

Aminomalonamid-amidin-dihydrochlorid⁴⁾ I $NH_2CO-CH(NH_2)-C(NH)NH_2 \cdot 2 HCl$ erleidet mit überschüssigem Ameisensäure-orthoäthylester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid doppelten Ringschluß. Hypoxanthin II wird in 85proz. Ausbeute erhalten. Bei Anwendung homologer Orthoester entstehen 2,8-dialkylsubstituierte Hypoxanthine. Untersuchungen mit der Absicht, weitere Purine nach dieser Methode durch Änderung von I wie auch durch Verwendung anderer geeigneter Verbindungen anstelle der Orthoester darzustellen, sind im Gange. Eine ausführliche Mitteilung wird an anderer Stelle erscheinen.

Synthese von II: 4,87 g I, 35 ml Ameisensäure-orthoäthylester und 50 ml Essigsäureanhydrid werden 3 1/2 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vakuum abdestilliert. Den Rückstand löst man in siedendem 70proz. Alkohol, behandelt die Lösung mit Tierkohle und engt auf ca. 20 ml ein. Zur vollständigen Entfernung des Essigsäureanhydrids werden erneut 100 ml 90-proz. Alkohol zugegeben und die Lösung abermals auf ein geringes Volumen eingengt.



Nach Abkühlung werden 2,80 g Hypoxanthin erhalten; die Mutterlauge lieferte weitere 0,17 g. Die Gesamtausbeute von 2,97 g entspricht 84,7 % der Theorie.

Eingeg. am 31. März 1955 [Z 183]

Zur Darstellung aliphatischer γ -Ketonitrile

Von Prof. Dr. A. DORNOW
und cand. chem. E. FLEISCHMANN

Aus dem Institut für Organische Chemie der T. H. Hannover

Während die Mannichbasen-hydrochloride aromatisch-aliphatischer Ketone mit wäßriger Kaliumcyanid-Lösung unter Austausch des Amin-Restes gegen die Cyan-Gruppe γ -Ketonitrile liefern¹⁰⁾, gelang es bisher nicht, diese Reaktion auf Mannichbasen-hydrochloride rein aliphatischer Ketone zu übertragen. Zwar bilden sich hierbei ebenfalls in erster Stufe die Cyanhydrine, doch

⁴⁾ F. Bettzieche, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 150, 177 [1925].
⁵⁾ B. H. Nicolet, L. A. Shinn u. L. J. Sidel, J. biol. Chemistry 142, 609 [1942].

⁶⁾ Th. Wieland u. L. Wirth, Chem. Ber. 82, 468 [1949].

⁷⁾ Vorliegende Zuschrift ist Ursache einer Patentanmeldung; die Mittel, die diese Arbeit ermöglichten, wurden vom U. S. Public Health Service zur Verfügung gestellt.

⁸⁾ Jetzt Frick Chemical Laboratory, Princeton University, Princeton, N. J.

⁹⁾ E. Shaw u. D. W. Woolley, J. biol. Chemistry 181, 91 [1949].

¹⁰⁾ E. Knott, J. chem. Soc. [London] 1947, 1190.