

N₁-Dichlorbenzyl-chinolin-3-carbonsäureamid-bromid

Von Prof. Dr. K. WALLENFELS und W. KUMMER
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/B.

Salze des Dichlorbenzyl-Derivates von Nicotinsäureamid lassen sich je nach Reduktionsmittel in die 1,4-Dihydro-Verbindung oder ein isomeres Produkt verwandeln, welchem wahrscheinlich die 1,6-Dihydro-Formel zukommt^{1,2}. Wir haben nun die analoge Chinolin-Verbindung (I) hergestellt, um ihr Verhalten bei Reduktion mit Na₂S₂O₄ und Na[BH₄] zu prüfen. I kristallisiert als Bromid in schwach gelben Nadeln, Fp 233–38 °C (Zers.). Mit beiden Reduktionsmitteln entsteht II, das sämtliche Kennzeichen der p-Dihydro-Derivate von Pyridinium- und Chinolinium-Verbindungen aufweist, die von Karrer als charakteristisch bezeichnet werden³.

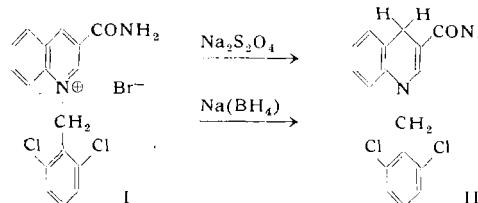


Bild 1 zeigt die Absorptionsspektren. Der Charakter des Spektrums der Dihydro-Verbindung ist dem der analogen 1,4-Dihydropyridin-Verbindung sehr ähnlich, so daß wir für sie Struktur II annehmen. Gegen die an sich noch mögliche 1,2-Dihydro-Struktur

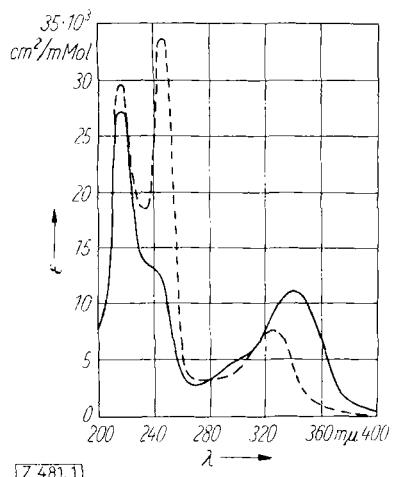
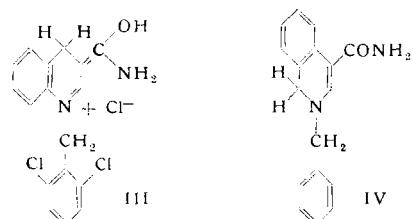


Bild 1. UV-Spektren von I (in Methanol) ---- und II (in Methanol) —

spricht auch die außerordentliche Stabilität gegenüber Säuren. Man kann die Verbindung aus methanolischer Salzsäure umkristallisieren, sie ist auch gegenüber konzentrierter Salzsäure stabil. Das Absorptionsspektrum ändert sich mit zunehmender Säurestärke des Lösungsmittels, indem sich das Maximum nach längeren Wellenlängen verschiebt und die Extinktion steigt. Die bei fünf HCl-Konzentrationen aufgenommenen Absorptionskurven schneiden sich in einem Punkt gleicher Wellenlänge und Extinktion, so daß völlige Reversibilität eines Enamin-Imin-Tautomerensystems ohne Nebenreaktionen angenommen werden kann. In starken Säuren dürfte Form III vorliegen. Das Verhalten gegen Säuren unterscheidet die 1,4-Dihydrochinolin-Verbindung vom analogen 1,4-Dihydropyridin-Derivat, welches Säuren sofort an die Doppelbindung zwischen C₅ und C₆ addiert und in die 1,4,5,6-Tetrahydro-Stufe übergeht^{2,4}.



I gibt mit KCN ein Cyanid-Produkt, welchem spektroskopisch ebenfalls die 1,4-Dihydro-Struktur zuzuschreiben ist. Es unterscheidet sich von analogen Verbindungen der Pyridin-Reihe durch seine Stabilität in verdünnter Lösung, in welcher diese dissoziieren

und das Absorptionsspektrum der Pyridiniumsalze zeigen, während das Chinolin-Derivat stabil ist und spektroskopisch der Pyridin-Verbindung in Gegenwart hoher Konzentration von CN⁻-Ionen entspricht. Das langwelligste Absorptionsmaximum liegt um 15 m μ kurzwelliger als das der 1,4-Dihydro-Verbindung, was mit dem Verhalten der entsprechenden Pyridinderivate übereinstimmt.

Das N₁-Dichlorbenzyl-isochinolin-4-carbonamid, das ebenfalls dargestellt wurde, liefert eine Dihydro-Verbindung, der vermutlich Struktur IV zukommt. Sie weist zwei starke Maxima bei 271 und 337 m μ auf, zeigt daher das spektrale Verhalten der 1,6-Dihydro-Verbindung der Pyridinreihe.

Eingegangen am 11. Juni 1957 [Z 481]

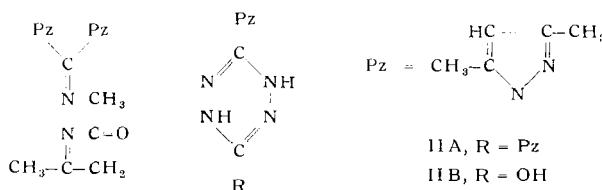
¹⁾ K. Wallenfels u. H. Schüly, diese Ztschr. 67, 517 [1955]. — ²⁾ K. Wallenfels u. H. Schüly, ebenda 69, 139 [1957]. — ³⁾ P. Karrer, Festchrift A. Stoll, Basel 1957, S. 294. — ⁴⁾ K. Wallenfels u. H. Schüly, vorst. Mitt. diese Ztschr. 69, 505 [1957].

Neuer Syntheseweg zu Tetrazin-Verbindungen

Von Dr. F. L. SCOTT

Department of Chemistry, University of California, Los Angeles (USA)

Kondensation des Triamino-guanidinnitrats mit Acetylacetone bei Zimmertemperatur liefert Dipyrazolyl-hydrazone (I) (Fp 96 °C)^{1,2}. Wenn die Ausgangsstoffe unter Rückfluß erhitzt werden, entsteht 3,6-Di(3',5'-dimethyl-1'-pyrazolyl)-1,2-dihydrotetrazin (IIA) (Fp 148 °C).



IIA zeigte die typische Tetrazin-UV-Absorption³), λ_{max} (Äthanol) 525 m μ ⁴), log $\epsilon_{\text{max}} 1,19$. Das IR-Spektrum (in KBr) zeigt bei 3407, 2955, 2890 und 1675 cm⁻¹ charakteristische Banden.

Wird IIA 15 min unter Rückfluß in HCl erhitzt, so bildet sich eine Mischung aus unverändertem IIA (15 %), 3,5-Dimethylpyrazol (15 %) und eine rosafarbene Substanz (15 %), die 3-(3',5'-Dimethyl-1'-pyrazolyl)-6-hydroxytetrazin-hydrat (IIB; Fp 180 °C) entspricht. Ferner ergab IIA beim Erwärmen mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure während mehrerer Stunden auf dem Dampfbad 4-Nitro-3,5-dimethylpyrazol in 60 proz. Ausbeute. Die Verbindung I gab beim Erhitzen mit 1 n HCl quantitativ Acetylacetone und 3,5-Dimethylpyrazol. Bei Nitrierung von I erhielt man 70 % 4-Nitro-3,5-dimethylpyrazol.

Eingegangen am 6. Mai 1957 [Z 478]

¹⁾ F. L. Scott, M. F. Cashman u. J. Reilly, J. Amer. chem. Soc. 75, 1510 [1953]. — ²⁾ Daneben wurde noch eine beträchtliche Menge eines gelben Öles gebildet, das jedoch nicht identifiziert wurde. — ³⁾ Vgl. C. H. Lin, E. Lieber u. J. P. Horwitz, J. Amer. chem. Soc. 76, 427 [1954]. — ⁴⁾ Die übrigen Banden wurden hier ausgelassen.

Optisch aktive Thiophosphorsäureester

Von Dr. G. HILGETAG
und Dipl.-Chem. GERHARD LEHMANN

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Unterschiede des physiologischen Verhaltens isomerer Thiono- und Thiolphosphate¹) und der biologischen Wirksamkeit cis-trans-isomerer Vinyl-²) und Propenylphosphate³) waren Anlaß, asymmetrische Stereoisomere des Phosphors herzustellen: optische Antipoden des O,S-Dimethyl-p-nitrophenylthiophosphats sowie die S-Äthyl- und S-Propyl-Homologen.

Dimethyl-p-nitrophenylthiophosphat wurde mit Silbernitrat zum racemischen O-Methyl-O-p-nitrophenyl-silberthiophosphat*, (CH₃O)₂(O₂NC₆H₄O)P(S)OAg (I), Fp 127 °C, umgesetzt, das mit Strychninmethiodid zwei diastereomere Methoxystrychnin-thiophosphate* (IIa bzw. IIb) bildete, die durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol getrennt werden konnten.

IIa: Nadeln (aus Methanol), Fp 210–211 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = -12,4 \pm 0,4$ (c = 1,3 in Acetonitril);

IIb: Rechteckige Tafeln (aus Aceton), Fp 211–213 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +9,7 \pm 1,2$ (c = 0,4 in Acetonitril).

Ionenaustausch (Wofatit F) oder besser Zersetzen mit 2n HClO₄ ergab aus IIa bzw. IIb die wenig beständigen freien Säuren, die man sofort zu Bleisalzen* (IIIa bzw. IIIb) umsetzte.