

Darstellung von α -Amino- α -phenylaceton aus α -Methyl-aminopropiophenon

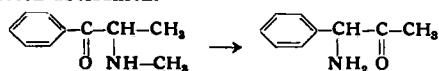
Doppelbindungsisomerisierung in Imidazolinen- Δ -3

Von Dr. G. KIRCHNER

Forschungsabteilung des VEB-Fahlberg-List, Magdeburg-Südost

Frühere, noch nicht veröffentlichte Arbeiten führten uns bei Umsetzungen von α -Amino- bzw. α -Alkylamino-ketonen mit Carbonyl-Verbindungen und Ammoniak zu Imidazolinen- Δ -3. Geeignete Verbindungen ließen sich in üblicher Weise zu Imidazolen dehydrieren.

Imidazoline- Δ -3 zerfallen in wässriger Salzsäure in die Ausgangskomponenten, d. h., in die Carbonyl-Verbindungen, α -Aminoketone (Chlorhydrate) und Ammoniumchlorid. Zur Hydrochlorid-Darstellung wurden daher beispielsweise 1,5-Dimethyl-4-phenylimidazolin- Δ -3, 1,5-Dimethyl-2-pentamethylen-4-phenyl-imidazolin- Δ -3 und 1,5-Dimethyl-2,4-diphenyl-imidazolin- Δ -3 in absolutem Äther oder Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoff in der Kälte gefällt. Beim Absaugen an der Luft färbten sich die Hydrochloride rot und wurden schmierig. Im Filtrat konnte deutlich Cyclohexanon bzw. Benzaldehyd nachgewiesen werden. 1,5-Dimethyl-4-phenyl-imidazolin- Δ -3 zeigte keine Verfärbung. Die Schmierigen wurden beim Behandeln mit Aceton wieder kristallin. Aus den kristallisierten Produkten, die sich an der Luft beständig erwiesen, konnte neben Methylammoniumchlorid stets in guter Ausbeute das α -Amino-phenylaceton-hydrochlorid ($F_p = 208^\circ C$) isoliert werden. Man kann also z. B. das α -Methylamino-propiophenon (Ephedron) über ein Imidazolin- Δ -3 in das α -Amino- α -phenylaceton überführen.



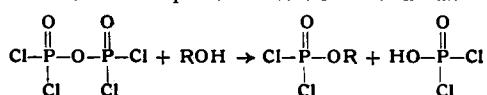
Eingegangen am 1. Dezember 1958 [Z 713]

Darstellung von Dichlorphosphorsäureestern $ROPOCl_2$

Von Dr. H. GRUNZE

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

Dichlorphosphorsäure-anhydrid, $P_2O_3Cl_4$, reagiert mit der berechneten Menge Wasser quantitativ unter Hydrolyse der P-O-P-Bindung und Bildung von Dichlorphosphorsäure $HOPOCl_2$ ^{1, 2, 3}. Analog setzt es sich mit prim. und sek. Alkoholen um.



Je ein Mol geben ein Mol Dichlorphosphorsäureester und ein Mol Dichlorphosphorsäure. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen läßt man die stark exotherme Reaktion zwischen $-20^\circ C$ und $0^\circ C$ ablaufen. Die gebildeten Dichlorphosphorsäureester werden durch Destillation von freier Dichlorphosphorsäure abgetrennt. Es wurden rein dargestellt:

Methyl-dichlorophosphat CH_3OPOCl_2 ($d_4^{25} = 1,4878$; $K_{p18} 49^\circ C$), Äthyl-dichlorophosphat $C_2H_5OPOCl_2$ ($d_4^{25} = 1,3819$; $K_{p18} 58^\circ C$), n-Propyl-dichlorophosphat $n-C_3H_9OPOCl_2$ ($d_4^{25} = 1,3075$; $K_{p18} 72^\circ C$), n-Butyl-dichlorophosphat $n-C_4H_9OPOCl_2$ ($d_4^{25} = 1,2554$; $K_{p18} 84^\circ C$), iso-Propyl-dichlorophosphat $i-C_3H_7OPOCl_2$ ($d_4^{25} = 1,2814$; $K_{p18} 60^\circ C$).

Bei der Darstellung der beiden Propyl-dichlorphosphorsäureester und des Butyl-dichlorophosphats müssen die Alkohole im Überschuß ($\sim 70\%$) angewendet werden.

Die Reaktion zwischen Dichlorphosphorsäure-anhydrid und Alkoholen kann auch zur Darstellung von Phosphorsäureestern ausgenutzt werden, da die zunächst gebildeten Dichlorphosphorsäureester mit Wasser unter Hydrolyse der P-Cl-Bindungen in die Phosphorsäureester übergehen:



Das Dichlorphosphorsäure-anhydrid reagiert nicht nur mit Alkoholen und Phenolen, sondern auch mit anderen organischen Verbindungen, die eine oder mehrere C-OH-Gruppen enthalten. Es stellt daher ein wirksames Phosphorylierungsmittel dar, mit dessen Hilfe der Phosphat-Rest in organische Verbindungen eingeführt werden kann. Die Phosphorylierung mit Dichlorphosphorsäure-anhydrid verläuft in vielen Fällen glatter und mit besserer Ausbeute als bei Verwendung von Phosphoroxychlorid.

Eingegangen am 8. Dezember 1958 [Z 714]

¹⁾ H. Grunze u. E. Thilo, diese Ztschr. 70, 73 [1958]. — ²⁾ H. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. 296, 63 [1958]. — ³⁾ H. Grunze, ebenda, im Druck.

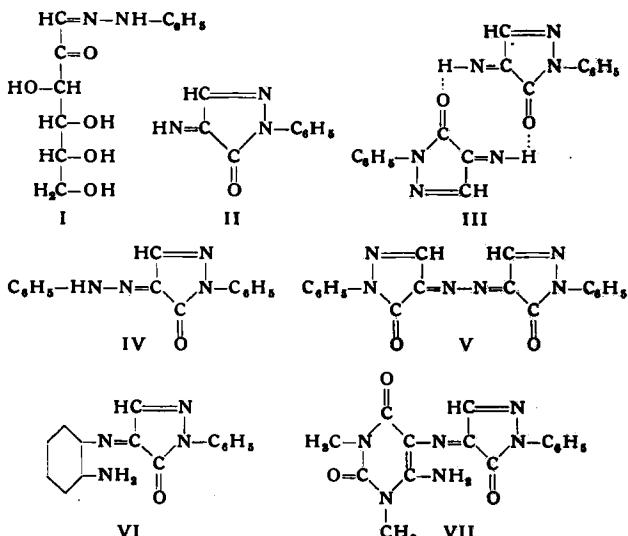
Synthese und Reaktionen von 1-Phenyl-4-imino-5-oxo-pyrazolin

Von Prof. Dr. G. HENSEKE, Dipl.-Chem. ULRICH MÜLLER, cand. chem. H. ENGELMANN und cand. chem. INGE DEMUTH

Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

Aus primären Osonhydrazenen entstehen durch Einwirkung asymmetrisch dissubstituierter aromatischer Hydrazine in neutrauer Lösung Derivate des 1-Aryl-4-ketimino-5-oxo-pyrazolins.

Bei mehrstündigem Erhitzen von α -Fructoson-1-phenylhydrazon (I) mit 3 mol α -Methyl-phenylhydrazin in sied. Äthanol kristallisiert 1-Phenyl-4-imino-5-oxo-pyrazolin (II) (dunkelrote Nadeln, $F_p = 270^\circ C$, Zers.), beim Erhitzen mit nur einem Mol Hydrazinbase ein offenbar dimeres Produkt (III) ($F_p = 360^\circ C$, Zers.) mit gleichem Reaktionsvermögen.



Mit Phenylhydrazin entsteht aus II oder III IV¹). Die Einwirkung von Hydrazinhydrat führt zum Ketazin (V). o-Phenylen diamin kondensiert in saurer Lösung zu dem bei der Flavazol-Synthese als Zwischenprodukt erhaltenen roten o-Aminoanil des 1-Phenyl-4,5-dioxo-pyrazolins²) (VI). Unter gleichen Bedingungen erhält man aus II mit 1,3-Dimethyl-4,5-diamino-uracil ein rotes Anil (VII), das im basischen Medium Ringschluß zum nahezu farblosen Pyrimidino-pyrazolino-pyrazin (VIII) erleidet.

Eingegangen am 8. Dezember 1958 [Z 718]

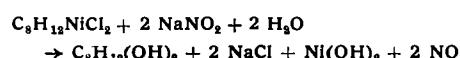
¹⁾ P. Karrer u. K. Pfaehler, Helv. chim. Acta 17, 766 [1934]; G. Diels, R. Meyer u. O. Onnen, Liebigs Ann. Chem. 525, 94 [1936]. — ²⁾ H. Ohle u. G. A. Melkonian, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 398 [1941].

Ein Nickel-Komplex des Tetramethyl-Cyclobutadiens

Von Prof. Dr. R. CRIEGEE und Dipl.-Chem. G. SCHRODER
Institut für organische Chemie der T. H. Karlsruhe

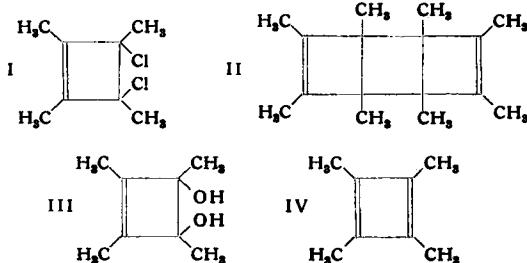
Bei der Einwirkung von Tetramethyl-dichlorcyclobuten (I)¹) auf Nickelcarbonyl in siedendem Benzol entsteht in guter Ausbeute eine rotviolette, kristallisierte Verbindung der Summenformel $C_8H_{12}NiCl_2$ (237,8) (Ber. C 40,40; H 5,08; Cl 29,82; Ni 24,68. Gef. C 40,67; H 5,27; Cl 29,25; Ni 24,48). Die sehr beständige Substanz löst sich in Chloroform mit violetter, in Wasser mit blutroter Farbe. Die thermische Zersetzung bei $250^\circ C$ liefert denselben flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{24}$, der früher bei der thermischen Zersetzung von Tricyclooctadien (II) gewonnen wurde².

Daß trotzdem in dem neuen Komplex die Gruppierung C_8H_{12} monomer vorliegt, ergibt sich aus dem Verhalten gegen kaltes wässriges Natriumnitrit: Dabei entsteht das kristallisierte eis-Tetramethyl-cyclobuten-diol (III), das früher²) aus dem Dichlorid I durch Hydrolyse erhalten worden war. Hier handelt es sich aber um keine Hydrolyse (die rote wässrige Lösung des Komplexes ist völlig stabil), sondern um eine milde Oxydation durch das Nitrit:



Das magnetische Kernresonanzspektrum gibt nur ein einziges scharfes Signal. Somit sind alle 12 H-Atome gleichartig gebunden. Wir vermuten daher in der roten Verbindung einen NiCl_2 -Komplex des Tetramethyl-cyclobutadiens (IV). Die Existenz derartig gebauter Komplexe wurde 1956 von Longuet-Higgins³) vorausgesagt.

Die weitere Untersuchung des relativ leicht zugänglichen Cyclobutadien-Derivates ist im Gang.



Eingegangen am 12. Dezember 1958 [Z 717]

¹⁾ I. W. Smirnow-Samkow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 83, 869 [1952] (Chem. Zbl. 1954, 1939). — ²⁾ R. Criegee u. G. Louis, Chem. Ber. 90, 417 [1957]. — ³⁾ H. C. Longuet-Higgins u. L. E. Orgel, J. chem. Soc. [London] 1956, 1969.

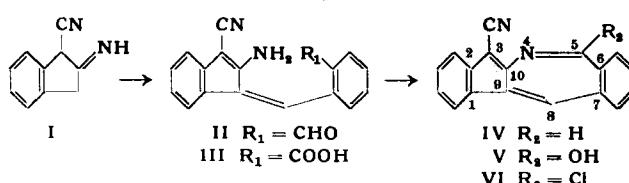
Derivate des 4-(8)-Azazulens

Von Prof. Dr. W. TREIBS und Dr. W. SCHROTH¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

Während Azulene mit N im 5-Ring bekannt sind²⁾), waren Azulene mit N in 7-Ring bisher noch unbekannt.

Wir fanden nun, daß cyclische β -Ketocarbonsäure-Derivate, z.B. des Cyclopentanons und 2-Indanons, an der dem Carbonyl benachbarten Methylen-Gruppe zu Kondensations befähigt sind. 1-Cyan-2-indanonimin (I), aus o-Phenylendiacetonitril leicht zugänglich³), setzt sich mit o-Phthaldialdehyd, wohl über II, zum 3-Cyan-4-aza-1,2;6,7-dibenzazulen (IV) um (tiefrote, sublimierbare Prismen, Fp 260 °C; Maxima des sichtbaren Spektrums: 438 μm [$\log \varepsilon$ 3,65] und 409 μm [$\log \varepsilon$ 3,70]). Dieser Reaktionstypus wurde von uns auch erfolgreich für die Synthese anderer Ringsysteme verwandt. Noch einfacher läßt sich o-Phenylendiacetonitril in einem Zuge zu I cyclisieren und zu IV kondensieren. Ein zweiter Weg zu IV führt von I über III, V, VI und VII mit anschließender Dehydrierung.



Katalytische Hydrierung von IV gab das weinrote 4,5-Dihydro-Derivat (VII; orangefarbene Nitroso-Verbindung) und das farblose 4,5,8,9-Tetrahydro-Derivat (VIII). VIII ist zu VII, dieses zu IV dehydrierbar. Die Nitril-Gruppe konnte zum Amid hydrolysiert werden.

Chemisch zeigt IV (mit völlig substituiertem 5-Ring) kaum Neigung zu Substitution, sondern zu reversibler Addition, vorwiegend an die N_4-C_5 -Bindung. IV erwies sich als identisch mit einer von L. F. Fieser und M. M. Pechet⁴⁾ als Nebenprodukt ihrer Dibenzo-cyclooctatetraen-Synthese beschriebenen Verbindung. Analog der Synthese von IV wurde aus I und 2,3-Naphthaldehyd das 3-Cyan-4-aza-1,2-benznaphtho [2',3';6,7]-azulen (ziegelrote Nadeln, Fp 325 °C) erhalten.

Eingegangen am 12. Dezember 1958 [Z 719]

¹⁾ Über bi- und polycyclische Azulene, Mitteilung XXXIX. — ²⁾ W. Treibs, W. Kirchhoff, W. Ziegenbein, Fortschr. chem. Forsch. 3, 334 [1955]. — ³⁾ C. W. Moore u. J. F. Thorpe, J. chem. Soc. [London] 93, 175 [1908]. — ⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 68, 2579 [1946].

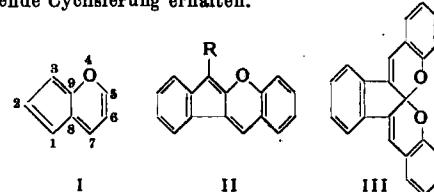
Benzologe des Oxalens

Von Prof. Dr. W. TREIBS und Dr. W. SCHROTH¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

Cyclopenta-[2,3]-pyran, vereinfacht als Oxalen (I)²⁾ bezeichnet, ist mit dem nichtbenzoid-aromatischen Azulen isoster, da der Ringsauerstoff die Funktion einer endo-Äthylen-Gruppierung übernimmt³⁾.

Derivate des 1,2;5,6-Dibenzoxalens (II; $\text{R} = \text{CH}_3$, 2-Indenyl, COOH u. a.) wurden durch Kondensation von substituierten 2-Indanonen bzw. 2-Indanon-iminen mit Salicylaldehyd und anschließende Cyclisierung erhalten.



Decarboxylierung der Dibenzoxalen-3-carbonsäure ergab das 1,2;5,6-Dibenzoxalen (II, $\text{R} = \text{H}$), das auch unmittelbar aus 2-Indanon und Salicylaldehyd zugänglich ist, da sich das zunächst entstehende 3,9,8,7-Tetrahydro-9,7-dihydroxy-1,2;5,6-dibenzoxalen glatt in II ($\text{R} = \text{H}$) überführen läßt. II ($\text{R} = \text{H}$) kristallisiert in kupferroten Blättchen oder rubinroten Prismen vom Fp 187,5 °C (Maximum des sichtbaren Spektrums 470 μm [$\log \varepsilon$ 2250]) und löst sich wie seine Abkömmlinge in konz. Säuren mit gelber Farbe und grünlicher Fluoreszenz.

II ($\text{R} = \text{H}$) ist im bemerkenswerten Maße zu elektrophilen Substitutionen befähigt, was seinen aromatischen Charakter darstut. In einzelnen Fällen konnte die C_3 -Stellung als Substitutionsort — also völlig analog zu den isosteren Azulen — bewiesen werden ($\text{R} = \text{CHO}$, CN , COOH , Alkyl, $\text{R}'-\text{CH}(\text{OH})$, 2-Indenyl, NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N} = \text{N}-$, Halogen u. a.). Mit Salicylaldehyd bildet II ($\text{R} = \text{H}$) das Phenylendibenz-o-spiro-pyran (III), welches bereits 1913 erhalten wurde⁴⁾.

Eingegangen am 12. Dezember 1958 [Z 720]

¹⁾ Pseudo-azulene (Azulenoide), Mitteilung II. — ²⁾ Vgl. R. Mayer u. U. Weise, Naturwissenschaften 45, 313 [1958]. — ³⁾ G. V. Boyd, J. chem. Soc. [London] 1958, 1978; M. Los, J. P. Saxena u. W. H. Stafford, Proc. chem. Soc. [London] 1957, 352; W. Treibs u. G. Kempfer, Chem. Ber., im Druck. — ⁴⁾ S. Ruhemann u. S. I. Levy, J. chem. Soc. [London] 103, 562 [1913].

Versammlungsberichte

2. Internat. Konferenz der Vereinten Nationen über die friedliche Anwendung der Atomkernenergie

1. bis 13. September 1958 in Genf

Von Wissenschaftlern der Bundesrepublik wurden rd. 50 Berichte vorgetragen bzw. vorgelegt.

Aus den Berichten:

F. ALTEN und O. WERK, Bünthof/Hannover: Einfluß des Kaliums auf den Stoffwechsel der Aminosäuren bei Pflanzen (untersucht mit ^{35}S).

In an Kalium verarmten Hefen (*Saccharomyces cerevisiae*), die nach der Verarmung in verschiedenen mineralischen Glucose-Lösungen suspendiert worden sind, ist der Einfluß des Kaliums auf den Stoffwechsel unter aeroben Bedingungen studiert worden.

In Gegenwart von Kalium wird der radioaktive Schwefel schneller aufgenommen als in Abwesenheit von Kalium. Dabei zeigt sich, daß nach etwa 1 h der radioaktive Schwefel bei den K-Hefen be-

reits vollständig in einer „gebundenen Form“ in den Zellen vorliegt, während bei den K-Mangel-Hefen ein Teil des aufgenommenen Sulfats (20–30 %) nach dieser Zeit noch relativ leicht auswaschbar ist.

Die Methionin-Bildung beginnt in Gegenwart von Kalium früher und stärker als bei K-Mangel-Kulturen, aber auch Abbau und Umbau des Methionins geht bei den K-Hefen schneller vor sich. Der übrige Aminosäure-Stoffwechsel wird bei Kalium-Zufuhr in der Weise beeinflußt, daß bei den freien Aminosäuren besonders der Gehalt an Glutaminsäure erhöht wird, während alle anderen Aminosäuren — vor allem das Alanin — erniedrigt werden. Bei Leucin, Valin, Threonin, Tyrosin und Asparaginsäure ist eine Hemmung durch 2,4-Dinitro-phenol (DNP) zu beobachten, während das DNP auf Glutaminsäure und Alanin keinen Einfluß aus-