

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

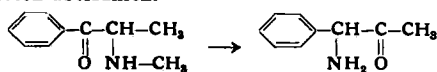
Doppelbindungsisomerisierung in Imidazolin- Δ -3

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 Imidazolin- Δ -3. Geeignete Verbindungen ließen sich in üblicher Weise zu Imidazolen dehydrieren.

Imidazolin- Δ -3 zerfallen in wäßriger Salzsäure in die Ausgangskomponenten, d. h., in die Carbonyl-Verbindungen, α -Amino-ketone (Chlorhydrate) und Ammoniumchlorid. Zur Hydrochlorid-Darstellung wurden daher beispielsweise 1.5-Dimethyl-4-phenyl-imidazolin- 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 Schmierer 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 (Fp = 208 °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.



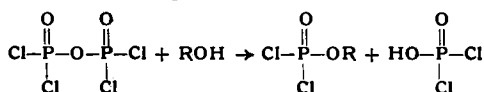
Eingegangen am 1. Dezember 1958 [Z 713]

Darstellung von Dichlorphosphorsäureestern ROPOCl₂

Von Dr. H. GRUNZE

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

Dichlorphosphorsäure-anhydrid, P₂O₃Cl₄, reagiert mit der berechneten Menge Wasser quantitativ unter Hydrolyse der P-O-P-Bindung und Bildung von Dichlorphosphorsäure HOPOCl₂^{1, 2, 3}. Analog setzt es sich mit prim. und sek. Alkoholen um.

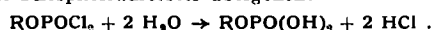


Je ein Mol geben ein Mol Dichlorphosphorsäureester und ein Mol Dichlorphosphorsäure. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen läßt man die stark exotherme Reaktion zwischen -20 °C und 0 °C ablaufen. Die gebildeten Dichlorphosphorsäureester werden durch Destillation von freier Dichlorphosphorsäure abgetrennt.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

Methyl-dichlorophosphat CH₃OPOCl₂ (d₄²⁵ = 1,4878; Kp₁₃ 49 °C), Äthyl-dichlorophosphat C₂H₅OPOCl₂ (d₄²⁵ = 1,3819; Kp₁₃ 58 °C), n-Propyl-dichlorophosphat n-C₃H₇OPOCl₂ (d₄²⁵ = 1,3075; Kp₁₃ 72 °C), n-Butyl-dichlorophosphat n-C₄H₉OPOCl₂ (d₄²⁵ = 1,2554; Kp₁₃ 84 °C), iso-Propyl-dichlorophosphat i-C₃H₇OPOCl₂ (d₄²⁵ = 1,2814; Kp₁₃ 60 °C).

Bei der Darstellung der beiden Propyl-dichlorphosphorsäureester und des Butyl-dichlorphosphats müssen die Alkohole im Überschuß (~ 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.

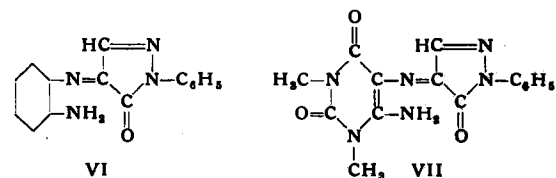
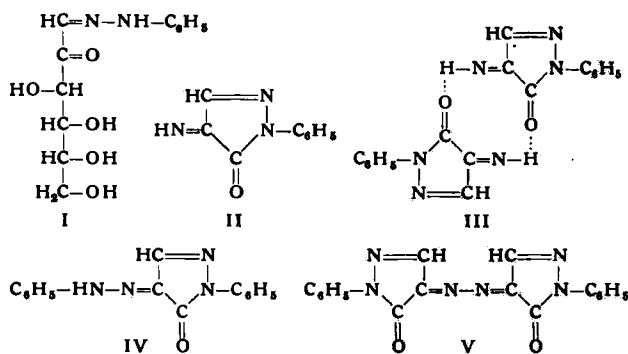
Synthese und Reaktionen von 1-Phenyl-4-imino-5-oxo-pyrazolin

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 Osonhydrazonen entstehen durch Einwirkung asymmetrisch disubstituierter aromatischer Hydrazine in neutraler Lösung Derivate des 1-Aryl-4-imino-5-oxo-pyrazolins.

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



Mit Phenylhydrazin entsteht aus II oder III IV¹). Die Einwirkung von Hydrazinhydrat führt zum Ketazin (V). o-Phenylendiamin 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. Pfäfer, 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. SCHRÖDER
Institut für organische Chemie der T.H. Karlsruhe

Bei der Einwirkung von Tetramethyl-dichloreyclobuten (I)¹) auf Nickelcarbonyl in siedendem Benzol entsteht in guter Ausbeute eine rotviolette, kristallisierte Verbindung der Summenformel C₈H₁₂NiCl₂ (237,8) (Ber. C 40,40; H 5,08; Cl 29,92; 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 °C liefert denselben flüssigen Kohlenwasserstoff C₈H₁₂, der früher bei der thermischen Zersetzung von Triacyclooctadien (II) gewonnen wurde²).

Daß trotzdem in dem neuen Komplex die Gruppierung C₈H₁₂ monomer vorliegt, ergibt sich aus dem Verhalten gegen kaltes wäßriges Natriumnitrit: Dabei entsteht das kristallisierte cis-Tetramethyl-cyclobuten-diol (III), das früher³) 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 Oxidation durch das Nitrit:

