

## Darstellung von $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -phenylaceton aus $\alpha$ -Methyl-aminopropiophenon

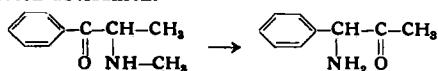
### Doppelbindungsisomerisierung in Imidazolinen- $\Delta$ -3

Von Dr. G. KIRCHNER

Forschungsabteilung des VEB-Fahlberg-List, Magdeburg-Südost

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

Imidazoline- $\Delta$ -3 zerfallen in wässriger Salzsäure in die Ausgangskomponenten, d. h., in die Carbonyl-Verbindungen,  $\alpha$ -Aminoketone (Chlorhydrate) und Ammoniumchlorid. Zur Hydrochlorid-Darstellung wurden daher beispielsweise 1,5-Dimethyl-4-phenylimidazolin- $\Delta$ -3, 1,5-Dimethyl-2-pentamethylen-4-phenyl-imidazolin- $\Delta$ -3 und 1,5-Dimethyl-2,4-diphenyl-imidazolin- $\Delta$ -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- $\Delta$ -3 zeigte keine Verfärbung. Die Schmieren 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  $\alpha$ -Amino-phenylaceton-hydrochlorid ( $F_p = 208^\circ C$ ) isoliert werden. Man kann also z. B. das  $\alpha$ -Methylamino-propiophenon (Ephedron) über ein Imidazolin- $\Delta$ -3 in das  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -phenylaceton überführen.



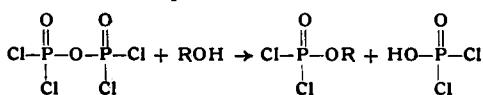
Eingegangen am 1. Dezember 1958 [Z 713]

## 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  $HOPOCl_2$ <sup>1, 2, 3</sup>. 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  $CH_3OPOCl_2$  ( $d_4^{25} = 1,4878$ ;  $K_{P_{10}} 49^\circ C$ ), Äthyl-dichlorophosphat  $C_2H_5OPOCl_2$  ( $d_4^{25} = 1,3819$ ;  $K_{P_{10}} 58^\circ C$ ), n-Propyl-dichlorophosphat  $n-C_3H_7OPOCl_2$  ( $d_4^{25} = 1,3075$ ;  $K_{P_{10}} 72^\circ C$ ), n-Butyl-dichlorophosphat  $n-C_4H_9OPOCl_2$  ( $d_4^{25} = 1,2554$ ;  $K_{P_{10}} 84^\circ C$ ), iso-Propyl-dichlorophosphat  $i-C_3H_7OPOCl_2$  ( $d_4^{25} = 1,2814$ ;  $K_{P_{10}} 60^\circ C$ ).

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]

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

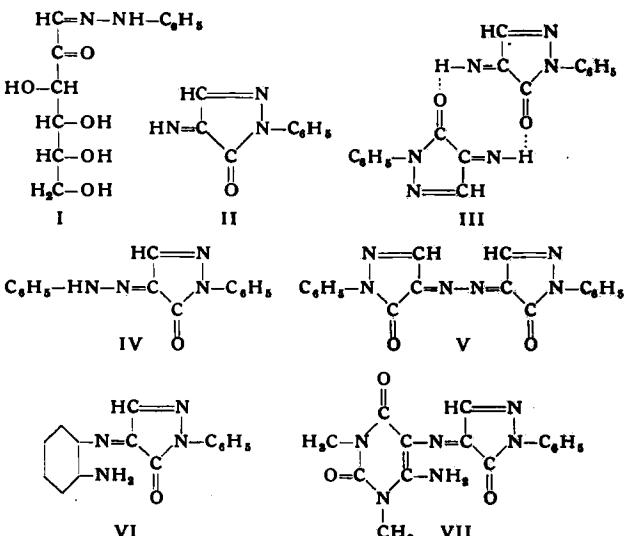
## Synthese und Reaktionen von 1-Phenyl-4-imino-5-oxo-pyrazolin

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 disubstituierter aromatischer Hydrazine in neutrauer Lösung Derivate des 1-Aryl-4-ketimino-5-oxo-pyrazolins.

Bei mehrstündigem Erhitzen von  $\alpha$ -Fructoson-1-phenylhydrazon (I) mit 3 mol  $\alpha$ -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 IV<sup>1</sup>). 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  $\alpha$ -Aminoanil des 1-Phenyl-4,5-dioxo-pyrazolins<sup>2</sup>) (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 Pyrimidopyrazolin (VIII) erleidet.

Eingegangen am 8. Dezember 1958 [Z 718]

<sup>1)</sup> P. Karrer u. K. Pfäehler, Helv. chim. Acta 17, 766 [1934]; G. Diels, R. Meyer u. O. Onnen, Liebigs Ann. Chem. 525, 94 [1936]. — <sup>2)</sup> 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)<sup>1</sup>) 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  $C_{10}H_{14}$ , der früher bei der thermischen Zersetzung von Tricyclooctadien (II) gewonnen wurde<sup>2</sup>.

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 früher<sup>2</sup>) 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:

