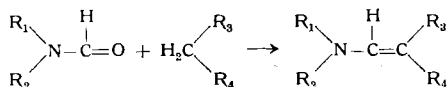


Kondensation von Säureamiden mit reaktionsfähigen Methylen-Verbindungen

Von Dr. F. EIDEN, Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/L.

Kürzlich berichteten K. Hafner und K.-H. Vöpel über die Kondensation von Dimethylformamid mit Cyclopentadien in Anwesenheit von Phosphoroxychlorid zu Dimethylamino-fulven-Derivaten¹. Vor einiger Zeit fand ich, daß Formamid-Derivate mit aktiven Methylen-Verbindungen bereits durch Erhitzen der Komponenten in Acetanhydrid kondensieren. Einige der dargestellten Substanzen sind kürzlich von H. Meerwein²) durch Reaktion von Orthoameisensäureester-amiden mit reaktionsfähigen Methylen-Verbindungen synthetisiert worden.



Beispiele: $\text{R}_1\text{R}_2 = \text{CH}_3$, $\text{R}_3\text{R}_4 = \text{CN}$, Fp 83 °C, UV-Spektr. $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ m}\mu$ (in Methanol). — $\text{R}_1\text{R}_2 = \text{CH}_3$, $\text{R}_3 = \text{CN}$, $\text{R}_4 = \text{COOC}_2\text{H}_5$, Fp 80–81 °C, UV-Spektr. $\lambda_{\text{max}} = 283 \text{ m}\mu$ (in Methanol). — $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$, $\text{R}_3\text{R}_4 = \text{CN}$, Fp 121–122 °C, UV-Spektr. $\lambda_{\text{max}} = 293 \text{ m}\mu$ (in Methanol). — $\text{R}_1 = \text{CH}_3\text{CO}$, $\text{R}_2 = \text{H}$, $\text{R}_3 = \text{CN}$, $\text{R}_4 = \text{COOC}_2\text{H}_5$ (aus Formamid und Cyanessigsäure-ester), Fp 146–147 °C, UV-Spektr. $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ m}\mu$ (in Methanol).

Eingegangen am 23. November 1959 [Z 859]

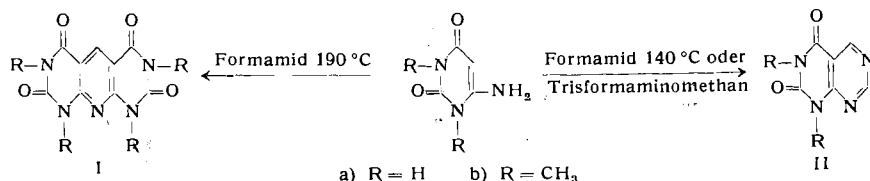
¹) Diese Ztschr. 71, 672 [1959]. — ²) Diese Ztschr. 71, 530 [1959].

Einfache Synthese von Pyrimido-[4.5-d]-pyrimidinen

Von Prof. Dr. H. BREDERECK, Dr. F. EFFENBERGER und Dipl.-Chem. R. SAUTER

Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der T. H. Stuttgart

Erhitzt man 4-Amino-uracile mit Formamid, so erhält man Tetra-oxo-octahydro-bipyrimido-pyridine (I) (unveröffentlichte Versuche). Führt man jedoch die Umsetzung bei 140 °C (20 h) aus, so gewinnt man in über 50% Ausbeute die entspr. Pyrimido-[4.5-d]-pyrimidine (II). Verwendet man an Stelle von Formamid Trisformamino-methan, so verläuft die Umsetzung zu Pyrimido-[4.5-d]-pyrimidinen fast quantitativ.



Diese einfache Synthese eines bicyclischen Systems ist einer allgemeinen Anwendung zugänglich.

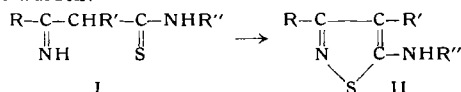
Eingegangen am 1. Dezember 1959 [Z 857]

5-Amino-isothiazole

Von Prof. Dr. J. GOERDELER und Dipl.-Chem. H. W. POHLAND

Chemisches Institut der Universität Bonn

Eine kürzlich erschienene Arbeit von A. Adams und R. Slack¹) veranlaßt uns, über einige im Zusammenhang mit einer allgemeinen Untersuchung²) und früheren Erfahrungen³) vorgenommene Synthesen zu berichten. Wie Adams und Slack gingen wir bei unseren Synthesen von β -Imino-thioamiden (I) aus, die dehydrierend cyclisiert wurden:



Zur Dehydrierung sind Halogene, H_2O_2 und Chloramin T geeignet.

Die Thioamide I erhielten wir teils durch H_2S -Addition an die entspr. β -Imino-nitrile (I, $\text{R} = \text{CH}_3$, R' und $\text{R}'' = \text{H}$: fast farblose Nadeln, Fp 142 °C, in Übereinstimmung mit¹); $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, R' und $\text{R}'' = \text{H}$: schwach-gelbliche Plättchen, Fp 174 °C; I, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{R}'' = \text{H}$: schwach gelbe Plättchen, Fp 172 °C), teils durch Anlagerung von Senfölen an β -Imino-buttersäureester nach den Angaben von H. Berend und P. Hesse⁴).

Die neuen Isothiazole (II) zeigt Tabelle 1.

R	R'	R''	Charakteristik
C_6H_5	H	H	farbl. Stäbchen, Fp 163 °C (Pikrat 170 °C, Zers., Acetylderivat 244 °C, β -Naphthol-azo-Derivat 192 °C)
C_6H_5	CH_3	H	farbl. Nadeln, Fp 99 °C (Pikrat 170 °C, β -Naphthol-azo-Derivat 186 °C)
CH_3	COOC_2H_5	CH_3	farbl. Nadeln Fp 85 °C (Pikrat 159 °C)
CH_3	COOC_2H_5	C_6H_5	farbl. Nadeln, Fp 71 °C (Pikrat 124 °C)

Tabelle 1. Isothiazole

Eingegangen am 9. Dezember 1959 [Z 867]

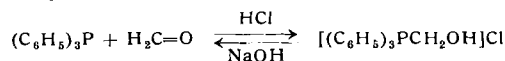
¹) J. chem. Soc. [London] 1959, 3073, dort auch Patentliteratur. — ²) J. Goerdeler u. J. Kandler, Chem. Ber. 92, 1679 [1959]. — ³) J. Goerdeler u. A. Fincke, ebenda 89, 1033 [1956]. — ⁴) Liebigs Ann. Chem. 329, 341 [1903].

Umsetzung von Triphenylphosphin mit Aldehyden

Von Dr. HELLMUT HOFFMANN

Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

Bei der Darstellung von Tetra- α -hydroxy-phosphoniumsalzen nach Messinger und Engels¹) aus Phosphorwasserstoff, Aldehyd und Säure findet offenbar als letzte Stufe eine Reaktion zwischen einem tert. Phosphin und einem Aldehyd statt. In Übereinstimmung hiermit bilden sich α -Hydroxy-phosphoniumsalze überraschend leicht auch bei der Umsetzung von Triphenylphosphin mit Aldehyden und Salzsäure, z. B.



Die entstandenen Hydroxy-phosphoniumsalze zerfallen beim Zusatz von Alkali augenblicklich unter quantitativer Rückbildung von Aldehyd und Phosphin. Die Reaktion dürfte daher zur Abtrennung und evtl. analytischen Bestimmung von Aldehyden geeignet sein. Hierzu wird die Lösung der Aldehyde in Äther oder Benzol mit Triphenylphosphin versetzt und anschließend solange trockene Salzsäure eingeleitet, bis keine Fällung mehr entsteht. Die α -Hydroxy-phosphoniumsalze fallen sofort aus und können nach dem Abfiltrieren mit wäßriger Sodalösung zerlegt werden. Triphenylphosphin und Aldehyd trennt man am besten durch

kurzzeitiges, gelindes Erwärmen mit angesauerter, wäßriger Formaldehyd-Lösung, wobei sich das gut lösliche Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid bildet und der freigesetzte Aldehyd abfiltriert oder ausgeäthert werden kann. Die Hydroxy-phosphoniumsalze wasserlöslicher Aldehyde können auch in wäßriger Lösung durch kurzes Erwärmen mit Triphenylphosphin und Salzsäure dargestellt und anschließend als Jodide gefällt werden. Die Überführung in Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumsalz und dessen anschließende alkalische Zerlegung kann auch zur raschen Trennung der bei verschiedenen Umsetzungen anfallenden Phosphinoxid-Phosphingemischen verwendet werden.

Die α -Hydroxy-phosphoniumsalze sind abgesehen von der großen Alkali-Empfindlichkeit — die aus aromatischen Aldehyden gewonnenen Verbindungen können schon durch Kochen mit Wasser zerlegt werden — einigermaßen beständig. Die Hydroxy-Gruppe kann mit Essigsäureanhydrid acetyliert bzw. mit Thionylchlorid gegen Chlor ausgetauscht werden. Beim Erwärmen von Hydroxymethyl-triphenyl-phosphonium-jodid mit Anilin (oder Dimethylanilin) werden p- oder o-Amino-benzyl-phosphoniumsalze gebildet.

Eingegangen am 10. Dezember 1959 [Z 860]

¹) J. Messinger u. C. Engels, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 326, 2919 [1888]; vgl. auch M. Reuter u. Mitarb., DAS 1041958.

Darstellung von Perfluorvinyl-Metall-Verbindungen

Von Prof. Dr. D. SEYFERTH, Dr. K. BRÄNDLE und Dr. G. RAAB

Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, USA

Kürzlich wurde über die Darstellung von Tetra-(perfluorvinyl)silan¹) und Di-(perfluorvinyl)-quecksilber²) berichtet. Wir konnten aus Perfluorvinyl-magnesiumbromid³) und Organo-zinnhalo-