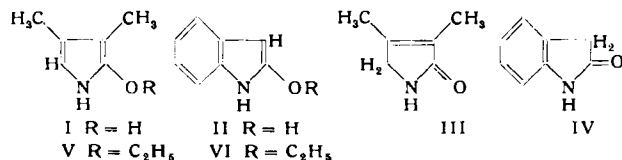


Äthoxy-pyrrole und Äthoxy-indol

Von Prof. Dr. H. PLIENINGER und cand. chem. H. BAUER

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

2-Hydroxypyrrol-Derivate wie I und 2-Hydroxyindol-Abkömmlinge wie II liegen in der Lactam-Form III und IV vor^{1,2}).



Uns interessierten die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften „richtiger“ Hydroxypyrrol- und -indol-Derivate. Durch Einwirkung des von Meerwein und Mitarb. entdeckten Triäthyl-oxonium-borfluorids³ auf 3,4-Dimethylpyrrolon (III) erhält man ein Salz, das bei der alkalischen Behandlung in 90 % Ausbeute 2-Äthoxy-3,4-dimethylpyrrol (V) liefert. Es handelt sich um eine pyrrol-ähnlich riechende, farblose Flüssigkeit vom Kp₁₄ 80–81 °C; UV-Spektrum: (wegen Autoxydation nicht sehr genau) λ_{max} 229 mμ, log ε 4,08. Die Verbindung ist äußerst luftempfindlich; sie gibt eine intensive rote Ehrlichsche Reaktion. Über weitere Umsetzungen, insbes. die Kondensation zu zwei- und vierkernigen Pyrrolderivaten, soll a. a. O. berichtet werden.

Läßt man Triäthyl-oxonium-borfluorid auf Oxindol einwirken, so erhält man in ähnlicher Weise 2-Äthoxyindol (VI) in 90 % Ausbeute: farblose Kristalle, Fp 106 °C; UV-Spektrum: λ_{max} 287,5 mμ, log ε 3,4; max₂ 260 mμ, log ε 3,6. Die Verbindung geht an der Luft in einen violetten Farbstoff über.

Eingegangen am 2. Mai 1961 [Z 87]

¹) H. Plieninger u. M. Decker, Liebigs Ann. Chem. 598, 198 [1956]. — ²) Ramari-Lucas u. Biqard, Bull. Soc. Chim. France [5] 2, 1383 [1935]. — ³) H. Meerwein u. Mitarb., J. prakt. Chem. 154, 111 [1939]; Chem. Ber. 89, 2060 [1956]; Liebigs Ann. Chem. 641, 1 [1961].

Explosion bei der Herstellung von Trinitroso-phloroglucin

Von Dr. HEINZ-EBERHARD FREUND

Hauptlaboratorium der Schering AG., Berlin-West

Erstmals erhielt Benedikt¹) Trinitroso-phloroglucin, und zwar durch Nitrosierung von Phloroglucin in der Kälte mit Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung, Abscheidung des Trikaliumsalzes durch Zugabe von überschüssiger Kalilauge und Äthanol, Fällung des Bleisalzes aus der wäßrigen Lösung des Trikaliumsalzes und anschließende Zerlegung des getrockneten Bleisalzes durch alkoholische Schwefelsäure. Eine etwas abgeänderte Vorschrift zur Herstellung des Trikaliumsalzes erschien 1925²).

Bei der Nachbearbeitung der Herstellungsvorschriften zerfiel bei einem Ansatz das getrocknete Bleisalz, das nach dem Auswaschen mit Äthanol und Äther über Nacht auf der dazu benutzten Glasfritte belassen worden war, bereits beim Herausnehmen eines Metallpatels explosionsartig.

Dieser explosive Zerfall war um so überraschender, als bei vorausgegangenen Ansätzen die einzelnen Zwischenprodukte auf ihre Explosionsneigung untersucht worden waren. Hierbei hatte sich gezeigt, daß sie beim langsamen Erwärmen auf einem Metallspatel in einer Flamme erst bei höheren Temperaturen mehr oder weniger stark verpuffen. Ein explosionsartiger Zerfall, wie ihn Benedikt¹) beim Erhitzen sowohl für das Trikalium- als auch für das Bleisalz gefunden hat, konnte nicht beobachtet werden.

Der Ansatz, bei dem sich die oben geschilderte Explosion ereignete, unterschied sich von vorangegangenen lediglich dadurch, daß das Bleisalz über Nacht stehen blieb, während es sonst nach dem Trocknen sofort weiterverarbeitet wurde.

Die Ursache der Explosion, bei der kein größerer Schaden entstand, ist unbekannt; vielleicht ist indessen ein kleiner Teil des Bleisalzes des Trinitroso-phloroglucins durch den Luftsauerstoff zum Bleisalz des Trinitro-phloroglucins oxydiert worden³).

Eingegangen am 2. Mai 1961 [Z 82]

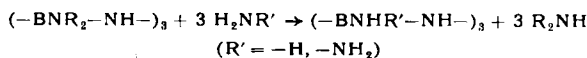
¹) R. Benedikt, Ber. dtsch. chem. Ges. 11, 1374 [1878]. — ²) K. Freudenberg, H. Fikentscher u. W. Wenner, Liebigs Ann. Chem. 442, 322 [1925]. — ³) Vgl. E. von Herz, DRP 377 269 vom 21. 10. 1920. H. Rathsburg, Z. angew. Chem. 41, 1284 [1928].

B-Triamino- und B-Trihydrazino-borazol

Von Dr. K. NIEDENZU und Dr. J. W. DAWSON

Department of Chemistry, Duke University, und U. S. Army Research Office, Durham, North Carolina, USA

Aus den Reaktionsprodukten von B-Trichlor-borazol mit Ammoniak¹) oder Hydrazin²) konnten B-Triamino- bzw. B-Trihydrazino-borazol bisher nicht isoliert werden. Beide Substanzen werden aber glatt durch Transaminierung erhalten:



Beim Einleiten von gut getrocknetem Ammoniak in eine gekühlte Lösung von B-Tris-(dimethylamino)-borazol in einem inerten organischen Lösungsmittel fällt ein weißer Niederschlag von reinem B-Triamino-borazol, B₃N₃H₉, aus. Analog wird B-Trihydrazino-borazol, B₃N₃H₁₂, beim Eintropfen von wasserfreiem Hydrazin in eine Lösung von B-Tris-(dimethyl-amino)-borazol erhalten. Beide Substanzen sind gut kristallisiert und sehr hydrolyse-empfindlich. Bei längerem Aufbewahren erleiden sie langsam Selbstzersetzung. Die thermische Zersetzung liefert hochverzweigte Polymere. Die NH₂-Gruppen beider Verbindungen reagieren mit Aldehyden, Säurechloriden u. dergl. zu Kondensationsprodukten, wie man sie bei Substanzen mit freier NH₂-Gruppe zu erwarten hat.

Eingegangen am 2. Mai 1961 [Z 88]

¹) K. Niedenzu u. J. W. Dawson, J. Amer. chem. Soc. 81, 3561 [1959].
²) K. Niedenzu, D. H. Harrelson u. J. W. Dawson, Chem. Ber. 94, 671 [1961].

Neue Methode zur Umwandlung von α-Aminosäuren in α-Ketosäuren

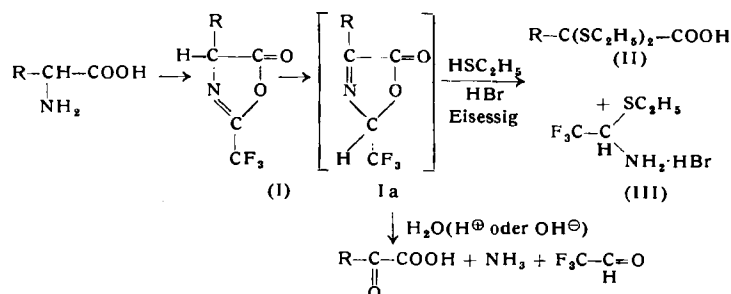
N-TFA-Aminosäuren, 20. Mitteil.¹)

Von Prof. Dr. F. WEYGAND und Dr. W. STEGLICH

Organisch-chemisches Institut der T. H. München

Aus 2-Trifluormethyl-oxazolonen-(5)²) (I) entstehen bei Einwirkung von Mercaptanen in HBr-Eisessig unter Kühlung die Mercaptale von α-Ketosäuren (II) und Trifluoracetaldehyd-semimercaptal-amin-hydrobromid (III). Die Mercaptale lassen sich durch Erhitzen mit 70-proz. Essigsäure leicht in die α-Ketosäuren überführen. Ist R = Isopropyl, so entsteht neben II auch 2-Äthylmercapto-3,3-dimethyl-acrylsäure (~ 50 %³).

Ausgangs-aminosäure	Mercaptal von	Ausb. 1 %	III Ausb. %
Alanin	Brenztraubensäure	76	84
Valin	α-Ketoisovaleriansäure	24	92
Leucin	α-Ketoisocaproinsäure	55	76
Asparaginsäure-β-äthylester ⁴)	Oxalessigsäure-4-äthylester	82	90
Glutaminsäure-γ-äthylester ⁴)	2-Ketoglutarinsäure-5-äthylester	80	91



Einwirkung von verd. Laugen gibt ebenfalls Aufspaltung von I unter Bildung von α-Ketosäuren. Sie konnten in 40 bis 60 % Ausb. isoliert werden. Die Hydrolyse von I mit Wasser erfolgt relativ langsam, wie z. B. beim 2-Trifluormethyl-4-methyloxazolonen-(5) aus UV-spektroskopischen Untersuchungen geschlossen werden konnte. In diesem Falle ist erst nach 2 h bei 20 °C die Hälfte der Verbindung zerfallen, wobei kein N-TFA-Alanin nachweisbar war.

Auch 2-Trifluormethyl-4-methyl-4-brom-oxazolonen-(5) ergibt (in Dichloräthan) mit Äthylmercaptan — im Gegensatz zu den Resul-

taten von *Schemjakin*⁵⁾ beim 2-Phenyl-4-alkyl-oxazolon-(5) – II und III, daneben die äquivalente Menge Diäthylsulfid.

Unsere Resultate zeigen, daß der Ringöffnung von I eine bisher bei ges. Azlactonen nicht beobachtete, durch die CF₃-Gruppe bedingte intramolekulare Oxydo-Reduktion zu Ia vorgelagert sein muß. Nach dem NMR-Spektrum⁶⁾ liegt die Verbindung (R = CH₃) vor der Reaktion in der Struktur I vor.

Über die schon weit fortgeschrittenen reaktionsmechanistischen Untersuchungen und weitere Resultate soll an anderer Stelle berichtet werden.

Eingegangen am 15. Mai 1961 [Z 89]

¹⁾ 19. Mittell. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 322, 38 [1960]; 1. Mittell. Angew. Chem. 64, 136 [1952]. – ²⁾ F. Weygand u. U. Glöckler, Chem. Ber. 89, 653 [1956]. – ³⁾ Auch bei der Mercaptolisierung von α -Keto-isovaleriansäure mit Äthylmercaptan in HBr/Eisessig bildet sich vorwiegend die ungesättigte Verbindung (~ 70 % isoliert). – ⁴⁾ Nach Versuchen von cand. [chem. H. Tanner. – ⁵⁾ E. S. Tschaman u. M. M. Schemjakin, J. allg. Chem. [russ.] 25 (87), 1360 [1955] und spätere Arbeiten von M. M. Schemjakin et al. – ⁶⁾ Wir danken Prof. Dr. F. Korte u. Dr. H. Weitkamp, Shell Grundlagenforschung, Schloß Birlinghoven, für die Aufnahme und Interpretation.

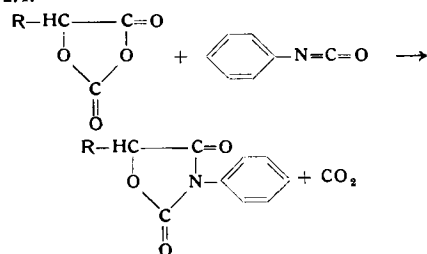
Umsetzung cyclischer Carbonate von α -Hydroxysäuren und verwandter Verbindungen mit Isocyanaten

Von Dr. K. GULBINS, M. ROTH

und Prof. Dr. K. HAMANN

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

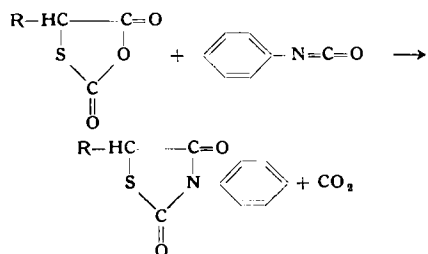
Bei der Umsetzung cyclischer Carbonate von α -Hydroxysäuren bei erhöhter Temperatur mit Isocyanaten¹⁾ entstehen Oxazolidindione-2.4.



Cycl. Carbonat	Isocyanat	Katalysator	Temp. °C	% Ausb.	Produkt	Fp °C
1.3-Dioxolan-2.4-dion	Phenyl-	—	120	50	3-Phenyl-oxazolidin-dion-2.4	127
5-Methyl-1.3-Dioxolan-2.4-dion	Phenyl-	LiCl	160	34,4	3-Phenyl-5-methyloxazolidin-dion-2.4	144
5-Phenyl-1.3-Dioxolan-2.4-dion	Phenyl-	LiCl	160	40,3	3.5-Diphenyl-oxazolidin-dion-2.4	112
1.3-Dioxolan-2.4-dion	4-Carbäthoxyphenyl-	—	150	68	3-(4-Carbäthoxyphenyl)-oxazolidin-dion-2.4	142
1.3-Oxathiolan-2.5-dion	Phenyl-	—	200	41,5	3-Phenylthiazolidin-dion-2.4	145
1.3-Oxathiolan-2.5-dion	4-Carbäthoxyphenyl-	—	160	32,9	3-(4-Carbäthoxyphenyl)-thiazolidin-dion-2.4	130
3-Phenyl-oxazolidin-dion-2.5	Phenyl-	—	200	72,5	1.3-Diphenyl-imidazolidin-dion-2.4	135
3-Phenyl-Oxazolidin-dion-2.5	Benzyl-	—	200	52,3	1-Phenyl-3-benzyl-imidazolidin-dion-2.4	192–193

Tabelle 1. Umsetzung von cyclischen Carbonaten der α -Hydroxysäuren und verwandter Verbindungen mit Isocyanaten

An Stelle der cyclischen Carbonate der α -Hydroxysäuren sind auch die entspr. Derivate der α -Mercapto-carbonsäuren und der am Stickstoff monosubstituierten α -Aminocarbonsäuren dieser Reaktion zugänglich. Dabei entstehen Thiazolidindione (s. Beispiel) bzw. Imidazolidindione.



Tert. Amine sowie Lithiumsalze wirken als Katalysatoren. Die Umsetzungen wurden im Molverhältnis 1:1 durchgeführt; die Reaktionstemperaturen liegen bei 120–200 °C. Tabelle 1 gibt eine Übersicht.

Eingegangen am 26. April 1961 [Z 85]

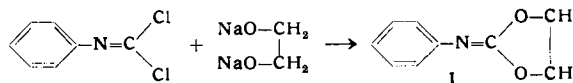
¹⁾ Umsetzung cyclischer Carbonate von 1.2-Diolen mit Isocyanaten: K. Gulbins u. K. Hamann, Angew. Chem. 70, 705 [1958]; K. Gulbins, G. Benzing, R. Maysenhölder u. K. Hamann, Chem. Ber. 93, 1975 [1960].

Umlagerungsreaktion zu Oxazolidonen und Imidazolidonen

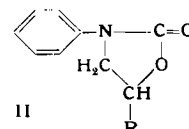
Von Dr. K. GULBINS und Prof. Dr. K. HAMANN

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

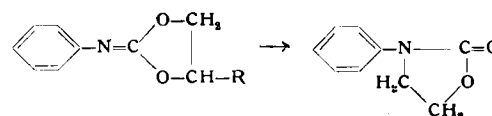
Iminoderivate cyclischer Carbonate von 1.2-Diolen lassen sich aus Isocyanid-dichloriden und Alkalialzen von 1.2-Glykolen herstellen, so das 2-Phenylimino-1.3-dioxolan (I):



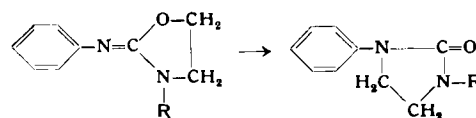
Erhitzt man I kurze Zeit mit LiCl auf 200 °C, so wird es in 3-Phenyloxazolidon-2 (II) umgelagert.



Unsymmetrisch am Dioxolan-Ring substituierte Verbindungen spalten so auf, daß die Bindung zwischen einem Sauerstoff und der benachbarten nicht substituierten CH₂-Gruppe gesprengt wird.



Die Verhältnisse ähneln somit denen bei der Spaltung unsymmetrisch substituierter Epoxyde.¹⁾ Entsprechend geben N-substituierte Imino-oxazolidine 1.3-disubstituierte Imidazolidone-2.



Eingegangen am 25. April 1961 [Z 84]

¹⁾ K. Gulbins, G. Benzing, R. Maysenhölder u. K. Hamann, Chem. Ber. 93, 1975–82 [1960]; K. Gulbins u. K. Hamann, Angew. Chem. 70, 705 [1958].

Die Konstitution von Resorcinblau und Lackmoid

Von Prof. Dr. H. MUSSO¹⁾, Dipl.-Chem. I. SEEGER

und Dipl.-Chem. U. I. ZÁHORSZKY

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Bei der Autoxydation von Resorcin (I) in wäßrigem Ammoniak erhält man eine tief grünlich-blaue Lösung, aus der jetzt das rohe Resorcinblau in dunkelblauen Nadeln isoliert wurde. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol-Essigester (3:1 bis 2:1) lassen sich daraus mit 50 % ein kristallisierter, in Lösung roter Farbstoff C₂₄H₁₆NO₇ (III) (λ_{\max} 528 m μ , methanol. HCl; 637 m μ , methanol. KOH) und mit 4 % ein kristallisierter, in Lösung violetter Farbstoff C₂₄H₁₆N₂O₆ (IV) (λ_{\max} 587 m μ , Methanol) isolieren.

In Pyridin-Acetanhydrid liefert III ein orangefarbenes Penta-acetoxy-Derivat (Fp 142–144 °C; IR 5,64 μ ; UV 447, 381 m μ , Methanol), IV ein rotes Tetra-acetoxy-acetamino-Derivat (Fp

