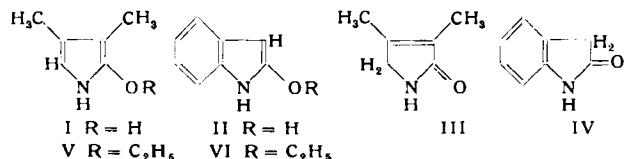


## Äthoxy-pyrrole und Äthoxy-indol

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

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

2-Hydroxypyrrrol-Derivate wie I und 2-Hydroxyindol-Abkömmlinge wie II liegen in der Lactam-Form III und IV vor<sup>1,2)</sup>.



Uns interessierten die chemischen und spektroskopischen Eigenarten „richtiger“ Hydroxypyrrrol- und -indol-Derivate. Durch Einwirkung des von Meerwein und Mitarb. entdeckten Triäthylxonium-borfluorids<sup>3)</sup> 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  $K_{p,14}$  80–81 °C; UV-Spektrum: (wegen Autoxydation nicht sehr genau)  $\lambda_{\text{max}}$  229 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  4,08. Die Verbindung ist äußerst luftempfindlich; sie gibt eine intensive rote Ehrlichsche Reaktion. Über weitere Umsetzungen, insbes. die Kondensation zu zwei- und vierkernigen Pyrrolerivaten, soll a. a. O. berichtet werden.

Läßt man Triäthylxonium-borfluorid auf Oxindol einwirken, so erhält man in ähnlicher Weise 2-Äthoxyindol (VI) in 90 % Ausbeute: farblose Kristalle,  $F_p$  108 °C; UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}}$  287,5 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  3,4;  $\lambda_{\text{max}}$  260 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  3,6. Die Verbindung geht an der Luft in einen violetten Farbstoff über.

Eingegangen am 2. Mai 1961 [Z 87]

<sup>1)</sup> H. Plieninger u. M. Decker, Liebigs Ann. Chem. 598, 198 [1956].  
<sup>2)</sup> Ramart-Lucas u. Biquard, Bull. Soc. Chim. France [5] 2, 1383 [1935]. — <sup>3)</sup> H. Meerwein u. Mitarb., J. prakt. Chem. 154, 111 [1939]; Chem. Ber. 89, 2060 [1956]; Liebigs Ann. Chem. 647, 1 [1961].

## Explosion bei der Herstellung von Trinitroso-phloroglucin

Von Dr. HEINZ-EBERHARD FREUND

Hauptlaboratorium der Schering AG., Berlin-West

Erstmalig erhielt Benedikt<sup>1)</sup> 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 1925<sup>2)</sup>.

Bei der Nachbearbeitung der Herstellungsvorschriften zerstörte bei einem Ansatz das getrocknete Bleisalz, das nach dem Auswaschen mit Äthanol und Äther über Nacht auf der dazu benutzten Glasschritte belassen worden war, bereits beim Herausnehmen eines Metallspatels 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 Benedikt<sup>1)</sup> 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 worden<sup>3)</sup>.

Eingegangen am 2. Mai 1961 [Z 82]

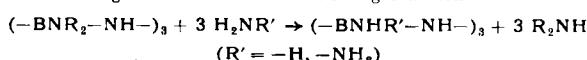
<sup>1)</sup> R. Benedikt, Ber. dtsch. chem. Ges. 11, 1374 [1878]. — <sup>2)</sup> K. Freudentberg, H. Fikentscher u. W. Wanner, Liebigs Ann. Chem. 442, 322 [1925]. — <sup>3)</sup> Vgl. E. von Herz, DRP 377269 vom 21. 10. 1920. H. Rathsburg, Z. angew. Chem. 41, 1284 [1928].

## 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 Ammoniak<sup>1)</sup> oder Hydrazin<sup>2)</sup> 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,  $\text{B}_3\text{N}_6\text{H}_6$ , aus. Analog wird B-Trihydrazino-borazol,  $\text{B}_3\text{N}_6\text{H}_{12}$ , beim Eintropfen von wasserfreiem Hydrazin in eine Lösung von B-Tris-(dimethylamino)-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 NH<sub>2</sub>-Gruppen beider Verbindungen reagieren mit Aldehyden, Säurechloriden u. dergl. zu Kondensationsprodukten, wie man sie bei Substanzen mit freier NH<sub>2</sub>-Gruppe zu erwarten hat.

Eingegangen am 2. Mai 1961 [Z 88]

<sup>1)</sup> K. Niedenzu u. J. W. Dawson, J. Amer. chem. Soc. 81, 3561 [1959].

<sup>2)</sup> K. Niedenzu, D. H. Harrelson u. J. W. Dawson, Chem. Ber. 94, 671 [1961].

## Neue Methode zur Umwandlung von $\alpha$ -Aminosäuren in $\alpha$ -Ketosäuren

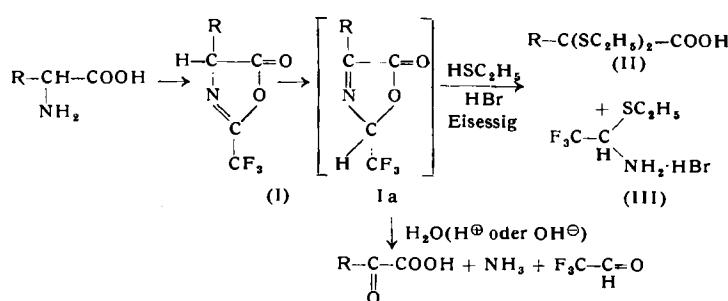
### N-TFA-Aminosäuren, 20. Mitteil.<sup>1)</sup>

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

Organisch-chemisches Institut der T. H. München

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

Ausgangs- aminosäure	Mercaptal von	Ausb. 1 %	III Ausb. %
Alanin	Brenztraubensäure	76	84
Valin	$\alpha$ -Ketoisovaleriansäure	24	92
Leucin	$\alpha$ -Ketoisocapronsäure	55	76
Asparaginsäure- $\beta$ -äthylester <sup>4)</sup>	Oxalessigsäure-4-äthylester	82	90
Glutaminsäure- $\gamma$ -äthylester <sup>4)</sup>	2-Ketoglutarsäure-5-äthylester	80	91



Einwirkung von verd. Laugen gibt ebenfalls Aufspaltung von I unter Bildung von  $\alpha$ -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-methyloxazolone-(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-oxazolone-(5) ergibt (in Dichloräthan) mit Äthylmercaptan – im Gegensatz zu den Resul-