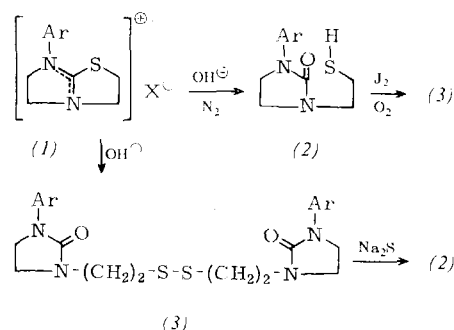


Bildung und Verhalten der 2.3.5.6-Tetrahydro-7-aryl-imidazo[2.1-b]thiazolium-Salze [1]

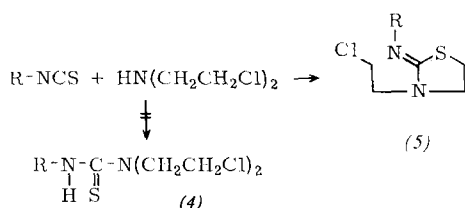
Von Dr. H. Dorn

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

Das bicyclische System Imidazo[2.1-b]thiazol [2] sowie 6.7-Dihydro-5H-imidazo[2.1-b]thiazolium-Salze [3] sind aus 2-Mercapto-imidazol bzw. aus 2-Imidazolidinthion und α -Halogenketonen zugänglich. Aus Arylthiocyanaten und N,N-Bis-(β -chloräthyl)-amin bilden sich in Benzol bei Raumtemperatur 2.3.5.6-Tetrahydro-7-aryl-imidazo[2.1-b]thiazolium-chloride, die sich in andere Salze überführen lassen [(1), Ar=C₆H₅, X=Cl kristallisiert mit 1H₂O, nach Wasserabgabe bei 75–77°C entstehen aus der Schmelze nacheinander drei Modifikationen vom Fp = 96–97°C, 124 bis 125°C und 138–139°C; (1), Ar=C₆H₅, X=HSO₄: Fp = 168–169°C; (1), Ar=C₆H₅, X=ClO₄: Fp = 145–146°C]. Die Struktur von (1) ist durch das Fehlen von nichtionogenem Cl, C=N-Absorption in den IR-Spektren und Abbaureaktionen gesichert. (1) liefert mit wenig überschüssigem Alkali an der Luft neben Thiol (2) das Disulfid (3) (Ar=C₆H₅: Fp = 157°C), unter Stickstoff nur 1-(β -Mercaptoäthyl)-3-aryl-2-imidazolidon (2) (Ar=C₆H₅: Fp = 71,5°C), das sich mit Jod oder Luft quantitativ zu (3) oxydieren läßt. Das Disulfid (3) kann unter Stickstoff zum Thiol (2) reduziert werden.



genem Cl, C=N-Absorption in den IR-Spektren und Abbaureaktionen gesichert. (1) liefert mit wenig überschüssigem Alkali an der Luft neben Thiol (2) das Disulfid (3) (Ar=C₆H₅: Fp = 157°C), unter Stickstoff nur 1-(β -Mercaptoäthyl)-3-aryl-2-imidazolidon (2) (Ar=C₆H₅: Fp = 71,5°C), das sich mit Jod oder Luft quantitativ zu (3) oxydieren läßt. Das Disulfid (3) kann unter Stickstoff zum Thiol (2) reduziert werden.



Die Angabe [4], daß aus Isothiocyanaten und N,N-Bis-(β -chloräthyl)-amin Thioharnstoffe (4) entstehen, ist zu bezweifeln. Dagegen gelang es uns, als Zwischenstufen der Bildung des Bicyclus (1) das 2-Imino-thiazolidin-Derivat (5) (R = 2.3.4.6-Tetraacetyl-1- β -D-glucosyl) und dessen Salze zu isolieren.

Eingegangen am 20. Januar 1964 [Z 673]

[1] Potentielle Cytostatica 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: H. Dorn, Mber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin 3, 683 (1961).

[2] E. Ochiai, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1650 (1936); H. Andersag u. K. Westphal, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2044 (1937).

[3] W. Wilson u. R. Woodger, J. chem. Soc. (London) 1955, 2943.

[4] F. D. Popp u. H. Swarz, J. org. Chemistry 26, 4764 (1961).

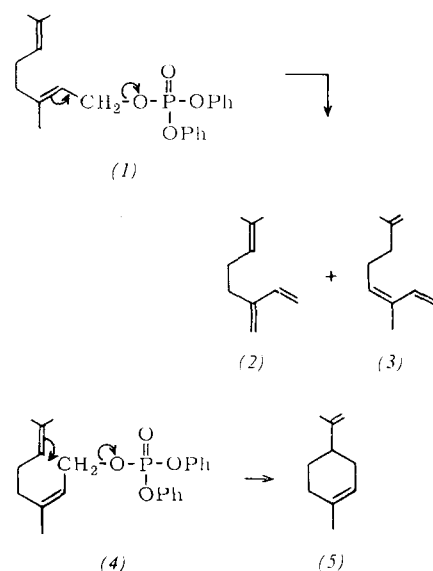
Angew. Chem. / 76. Jahrg. 1964 / Nr. 7

Biogenese-ähnliche Cyclisierung eines Terpenphosphates

Von J. A. Miller, B.Sc. und Dr. H. C. S. Wood

Chemistry Department, The Royal College of Science and Technology, Glasgow (Großbritannien)

Atherton [1] hat gezeigt, daß Geranyl-diphenylphosphat (1) beim Stehen in C₁₀-Kohlenwasserstoffe zerfällt, die nicht identifiziert wurden. Wir haben diese Reaktion erneut untersucht und gefunden, daß die nicht-cyclischen Terpene Myrcen (2) und Ocimen (3) als Hauptprodukte entstehen, wenn man eine Lösung von 8 g (1) in 1000 ml Äther mehrere Tage bei 37°C stehen läßt. Ähnliche Behandlung des Diphenylphosphates (4) von Nerol (cis-Konfiguration an der allylischen Doppelbindung) ergab Limonen (5) mit 45% Ausbeute. Die Phosphate wurden auf konventionellem Weg aus dem Alkohol und Diphenylphosphorsäurechlorid in Pyridin synthetisiert. Die Terpen-Kohlenwasserstoffe wurden durch präparative Gaschromatographie getrennt und IR-spektroskopisch sowie durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.



Diese Reaktionen entsprechen der Bildung von C–C-Bindungen aus Pyrophosphaten in vivo [2]. Sie sprechen auch dafür, daß die Stereochemie an der allylischen Doppelbindung in der Vorstufe des Monoterpen-Kohlenwasserstoffs bestimmt, welches Terpen gebildet wird.

Eingegangen am 7. Februar 1964 [Z 661]

[1] F. R. Atherton, unveröffentlichte Arbeiten, persönliche Mitteilung; Zitat auch bei A. R. Todd [2].

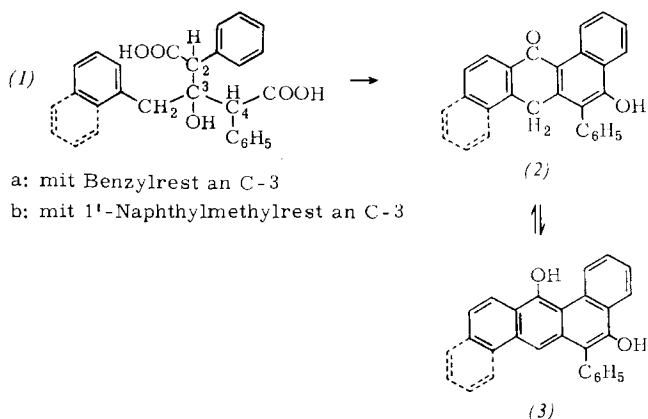
[2] A. R. Todd, Proc. nat. Acad. Sci. USA 45, 1389 (1959); Nature (London) 187, 821 (1960); Proc. chem. Soc. (London) 1962, 199; J. W. Cornforth, Pure appl. Chem. 2, 607 (1961); F. Lynen u. U. Henning, Angew. Chem. 72, 820 (1960).

Eine neue Synthese von Derivaten des 1.2-Benzanthrons und des 1.2.5.6-Dibenzanthrons

Von Prof. Dr. Ch. Ivanov und L. Mladenova-Orlinova

Chemisch-technologisches Institut, Sofia (Bulgarien)

Die Dehydratation 2.3.4-triaryl-substituierter 3-Hydroxyglutarsäuren mit konz. Schwefelsäure liefert, wie früher gezeigt [1], 4-Aryl-3-hydroxy-benzfluoren. Wir fanden, daß analog die Dehydratation der Diaryl-hydroxyglutarsäuren



(1a) und (1b), deren mittleres C-Atom einen Arylmethyl-Rest trägt, zu 4-Phenyl-3-hydroxy-1.2-benzanthron (2a) bzw. -1.2.5.6-dibenzanthron (2b) führt.

Die Säure (1b) erhielten wir nach dem gleichen Verfahren wie (1a) [2]; Ausbeute 11,5 %, Fp = 167–169 °C (Zers.). Zugleich entstand, in 66 % Ausbeute, Phenyl-naphthyl-aceton vom Fp = 58,5–59 °C.

Zur Dehydratation wird (1a) in konz. Schwefelsäure gelöst und die Lösung nach 15 min in Wasser gegossen. Nach Auswaschen der Sulfosäuren erhält man aus Butanol (2a) als gelbe Kristalle vom Fp = 225–225,5 °C (grüne Schmelze) in 66 % Ausbeute. Die Lösung in wäßrig-äthanolischer Natronlauge ist gelbbraun und wird beim Sieden blauviolett. Auch nach langem Sieden wird beim Ansäuern stets ein Gemisch von (2a) mit orangefarbenen Kristallen von 4-Phenyl-3-hydroxy-1.2-benzanthranol (3a) erhalten; (2a) lagert sich nicht vollständig in (3a) um.

(2b) wird analog in 43 % Ausbeute gewonnen, gelbgrüne Kristalle vom Fp = 216–216,5 °C, in wäßrig-äthanolischer Natronlauge orangefarben. Bei langem Stehenlassen sowie beim Kochen der alkalischen Lösung wird die Farbe blauviolett. Ansäuern liefert (2b) zurück, außerdem orangefarbene Kristalle wohl des Dibenzanthranols (3b).

Eingegangen am 22. Januar 1964 [Z 660]

[1] Ch. Ivanov, C. R. Acad. bulg. Sci. 7, 29 (1954).

[2] D. Ivanoff u. N. Nicoloff, Bull. Soc. Chim. 51, 1331 (1931).

Tris-dibenzofulvenyl-methyl-Anion, ein extrem stabiles, farbiges Carbanion [3]

Von Doz. Dr. C. Jutz und Dipl.-Chem. H. Amschler

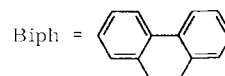
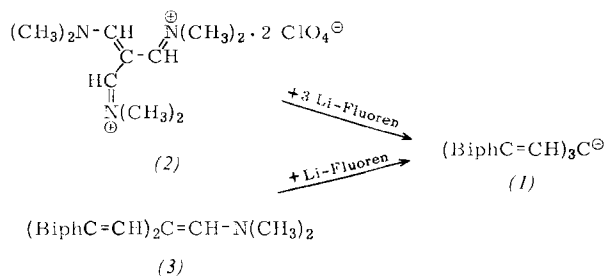
Organisch-Chemisches Institut
der Technischen Hochschule München

Herrn Professor Dr. St. Goldschmidt
zum 75. Geburtstag gewidmet

Das tiefblaue Tris-dibenzofulvenylmethyl-Anion (1) ($\lambda_{\max} = 635 \text{ m}\mu$), dessen Ladung über 40 C-Atome delokalisiert und durch die quasiaromatische, cyclische Sextett-Konjugation der Fünfringe dreifach stabilisiert ist, erhielten wir als Li-Salz in Lösung durch Einwirkung von a) 3 Mol Lithium-fluoren auf 1 Mol des Bis-immonium-Salzes (2) (farblose Kristalle, Fp = 220–221 °C aus Acetonitril) oder b) 1 Mol Lithium-fluoren auf 1 Mol des verzweigten Aminofulvens (3) (orangefarbene Kristalle, Fp = 220–221 °C aus Benzol/Äthanol). Man erhitzt die Komponenten 30 min unter Rückfluß in absolutem Tetrahydrofuran unter Stickstoff.

Die blauen Lösungen des Li-Salzes von (1) sind über 24 Std. an der Luft beständig. Entladung von (1) mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ führt zu dem in Lösung braungelben, luftempfindlichen Tris-dibenzofulvenyl-methyl-Radikal. Durch Ansäuern der Lösung des Li-Salzes von (1) erhält man den blaßgelben, hoch-aciden Kohlenwasserstoff [1, 3] Tris-dibenzofulvenyl-methan

[Fp = 225–226 °C aus Benzol/Äthanol, Ausb.: a) 30 %, b) 90 %]. Er läßt sich ohne Zersetzung in Benzol an Al_2O_3 (Aktivitätsstufe II) chromatographieren und zeigt am Adsorbens die Farbe des Anions (1). Das Bis-immonium-Salz (2) wurde durch Formylierung von Dimethylamino-propenyliden-dimethylimmoniumperchlorat in 80-proz. Aus-



beute mit Dimethylformamid/Phosphoroxychlorid oder Phosgen [2] gewonnen (Aufarbeitung des Ansatzes mit HClO_4 /Alkohol). Erhitzen von (2) mit Fluoren und Natrium-methylat (Molverhältnis 1:2:2) in Pyridin ergab in 90-proz. Ausbeute (3) ($\lambda_{\max} = 457 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,62$ in Acetonitril). Für optische Studien wurden Lösungen von Salzen mit Anionen des Typs (1) dargestellt, in denen 3.4-Benzfluoren oder 2.3-Diphenylinden an Stelle eines oder zweier Fluoren-Reste stehen.

Eingegangen am 10. Februar 1964 [Z 674]

[1] R. Kuhn u. H. Fischer, Angew. Chem. 73, 435 (1961); C. Jutz u. H. Amschler, ibid. 73, 806 (1961); R. Kuhn, H. Fischer, F. A. Neugebauer u. H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 654, 64 (1962).

[2] Z. Arnold u. J. Žemlička, Coll. Czechoslov. chem. Commun. 25, 1318 (1960).

[3] Anmerkung bei der Korrektur: Nach Absenden des Manuskriptes erschienen zwei Mitteilungen über Tris-dibenzofulvenylmethan und das Anion (1): R. Kuhn u. H. Fischer, Angew. Chem. 76, 146 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 137 (1964), R. Kuhn u. D. Rewicki, Tetrahedron Letters 1964, 383. Danach ist der Kohlenwasserstoff ein Gleichgewichtsgemisch der proto-meren Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{43}\text{H}_{28}$.

Darstellung von Silylgermanen

Von Prof. Dr. P. Royen und Dipl.-Chem. Chr. Rocktäschel

Institut für anorganische Chemie
der Universität Frankfurt/Main

Die Zersetzung des Calciumgermanids CaGe mit 5 bis 6 N HCl liefert ein amorphes, niederes Germaniumhydrid [1] und Gemische von flüchtigen Germaniumwasserstoffen. Die Zersetzung des analogen Silicids verläuft entsprechend [2]. Bei der Zersetzung von Mischkristallen $\text{Ca}_2(\text{Ge}, \text{Si})$ und $\text{Ca}(\text{Ge}, \text{Si})$ war die Bildung gemischter flüchtiger Hydride zu erwarten.

Homogene Mischkristalle aus Germanium und Silicium im Verhältnis 1:1 wurden durch Zusammenschmelzen der Elemente (Ge: 99,999 %, Si: 99,999 %, Fa. Schuchardt) und 30-tägiges Tempern bei 1050 bis 1100 °C hergestellt [3]. Diese Legierung wurde mit der stöchiometrischen Menge Calcium (99,85 %, rein, Fa. Schuchardt) in Stahlriegel eingeschweißt [4], evakuiert und durch kurzes Erhitzen auf 1200 °C zusammengeschmolzen. Die Röntgendiagramme der Mischkristalle stimmten mit denen der isotypen Phasen CaSi und CaGe [5] bzw. Ca_2Si und Ca_2Ge [6] überein. Zur Zersetzung wurde auf die Mischkristalle in einer evakuierten Apparatur unter Kühlung langsam 5 bis 6 N HCl zugetropft. Die massenspektroskopische Untersuchung [7] der entstandenen Gase ergab, daß sich aus $\text{Ca}_2(\text{Ge}, \text{Si})$ die bereits be-