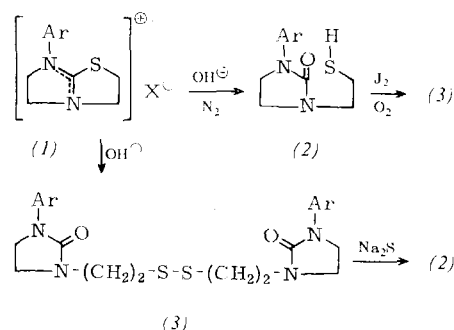


Bildung und Verhalten der 2.3.5.6-Tetrahydro-7-aryl-imidazo[2.1-b]thiazolium-Salze [1]

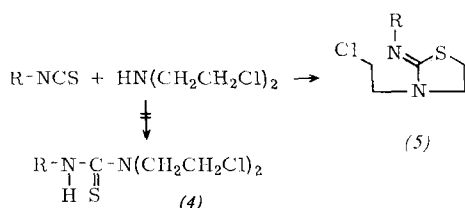
Von Dr. H. Dorn

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).

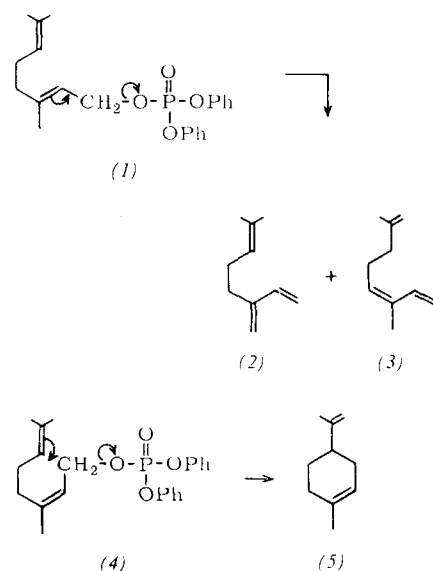
Angew. Chem. / 76. Jahrg. 1964 / Nr. 7

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