

Die relativen Fehler der Fluorbestimmung in 100 Substanzproben, welche neben 1 bis 6 mg-Atomen F groÙenteils auch Cl^- , Br^- , J^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Th^{4+} , oder B(OH)_3 enthielten, sind in Abbildung 2 graphisch dargestellt. Aus der symmetrischen Verteilung der Abweichungen vom richtigen Wert geht hervor, daÙ

das Verfahren keinen systematischen Fehler hat. Der mittlere Fehler beträgt 1,0 %. Hierbei ist zu beruckichtigen, daÙ in diese Unsicherheit die allgemeinen Fehler maÙanalytischer Bestimmungen eingehen (Wagfehler, Ablesefehler, Tropfenfehler).

Eingegangen am 6. März 1964 [A 380]

ZUSCHRIFTEN

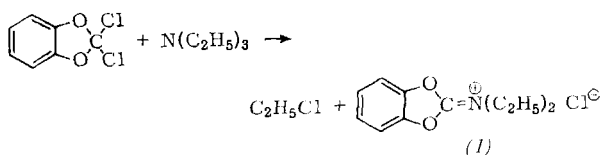
Synthese und Reaktionen von Benzdioxolon-diathylimidiniumchlorid

Von Doz. Dr. H. GroÙ und Dipl.-Chem. J. Rusche

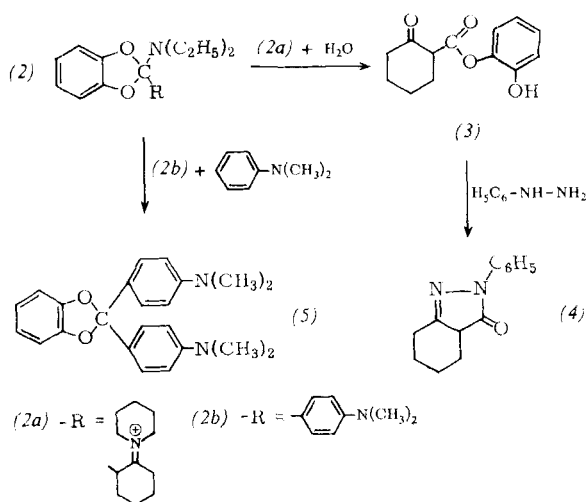
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

Herrn Professor Bredereck zum 60. Geburtstag gewidmet

Das als Primärprodukt bei der Umsetzung von Triäthylamin mit Brenzcatechin-dichlormethylenather [1] vermutete Benzdioxolon-diathylimidiniumchlorid (1) konnte jetzt durch 3-stündiges Erwärmen der Ausgangsverbindungen auf 130°C und Umkristallisieren des Produktes aus absolutem Acetonitril/äther in analysenreiner Form isoliert werden.



Der polare Charakter folgt aus dem hohen Schmelzpunkt (Zers. ab 176°C) und aus dem Verhalten gegenüber polaren und unpolaren Solventien. Das IR-Spektrum zeigt bei 1730 cm^{-1} eine starke Bande, die der $\text{C}=\text{N}$ -Bindung zuzuordnen ist [2,3]. (1) gibt mit Piperidinocyclohexylden vermutlich zunächst (2a), das glatt zum Brenzcatechinester der Cyclohexanoncarbonsure hydrolysiert wird [(3); Ausb. 71 % [4], $\text{Fp} = 98-99^\circ\text{C}$]. Bei alkalischer Hydrolyse gab (3) Cyclohexanon, CO_2 und Brenzcatechin; mit Phenylhydrazin entstand wie erwartet das Phenyl-tetramethylen-pyrazolon (4).



Piperidinocyclopentyliden gab mit (1) analog den Brenzcatechinmonoester der Cyclopentanoncarbonsure (Ausb. 76 %, $\text{Fp} = 153-154,5^\circ\text{C}$).

Bei der Umsetzung von (1) mit Dimethylanilin ist weder (2b) noch ein Hydrolyseprodukt faÙbar; (2b) reagiert mit Di-

methylanilin sofort weiter zum o-Phenylendioxyacetal des Michler-Ketons [(5); Ausb. 65 %, $\text{Fp} = 156-158^\circ\text{C}$], das fast quantitativ zum Keton hydrolysiert werden konnte.

Eingegangen am 12. Mai 1964 [Z 733]

[1] H. GroÙ, J. Rusche u. H. Bornowski, Liebig's Ann. Chem., im Druck.

[2] Siehe hierzu H. Bosshard u. H. Zollinger, Helv. chim. Acta 42, 1666 (1959).

[3] Aufgenommen von G. Kretschmar, Berlin-Adlershof.

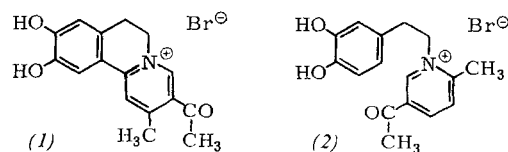
[4] Sämtliche Ausbeuten bezogen auf Brenzcatechin-dichlormethylenather.

Benzo[a]chinolizinium-Salze aus 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-äthylamin-hydrobromid und Acetessigaldehyd. Eine biogenese-ähnliche RingschluÙ-Reaktion?

Von Prof. Dr. H.-J. Teuber und Dipl.-Chem. D. Laudien

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-äthylamin-hydrobromid (Dopamin) reagiert in heiÙem Eisessig mit 2 Mol Acetessigaldehyddimethylacetal oder 1-Methoxy-1-buten-3-on analog dem Tryptamin [1] unter Bildung von 40 % Benzo[a]chinolizinium-Salz (1) und 31 % Pyridinium-Salz (2) [2]. In waÙriger Lösung (20°C) erhält man nur etwa 13 % (1). (1) kann als rote Anhydrobase, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$, von (2) abgetrennt werden.



(1) wurde als Oxim, 2,4-Dinitrophenyl-hydrason, als Diacetyl-Derivat sowie nach Einwirkung von Methyljodid als Monomethyläther charakterisiert. Mit Natriumborhydrid geht (1) in den hellgelben sek. Alkohol über.

Das 60 MHz-Protonenresonanzspektrum [3] der Anhydrobase von (1) in Trifluoressigsäure ($\delta = 0$ für Tetramethylsilan) zeigt 4 Einelektronen-Singulets bei $\delta = 9,1, 8,2, 7,7$ und $7,1$. Sie entsprechen den nachbarlosen Protonen des Pyridin- und Benzolrings und beweisen den doppelten RingschluÙ.

Die neue Synthese führt in einem Schritt über den bisher mit Monocarbonylverbindungen erzielten Isochinolin-RingschluÙ [4] hinaus zum Ringsystem des Protoemetins [5] mit Seitenketten in „natürlicher“ Stellung.

Eingegangen am 13. April 1964 [Z 728]

[1] H.-J. Teuber u. U. Hochmuth, Tetrahedron Letters 1964, 325.

[2] H.-J. Teuber, G. Wenzel u. U. Hochmuth, Chem. Ber. 96, 1119 (1963).

[3] Herrn Dr. P. Pfaender, Frankfurt/M., danken wir für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren.

[4] C. Schöpf u. H. Bayerle, Liebig's Ann. Chem. 513, 190 (1934)

[5] Vgl. H.-G. Boit: Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960 Akademie-Verlag, Berlin 1961, S. 372.