

Die relativen Fehler der Fluorbestimmung in 100 Substanzproben, welche neben 1 bis 6 mg-Atomen F größtenteils auch  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ , oder  $\text{B(OH)}_3$  enthielten, sind in Abbildung 2 grafisch dargestellt. Aus der symmetrischen Verteilung der Abweichungen vom richtigen Wert geht hervor, daß

das Verfahren keinen systematischen Fehler hat. Der mittlere Fehler beträgt 1,0 %. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß in diese Unsicherheit die allgemeinen Fehler maßanalytischer Bestimmungen eingehen (Wägefehler, Ablesefehler, Tropfenfehler).

Eingegangen am 6. März 1964 [A 380]

## ZUSCHRIFTEN

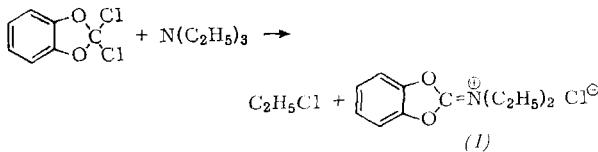
### Synthese und Reaktionen von Benzodioxolon-diäthylimidiniumchlorid

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

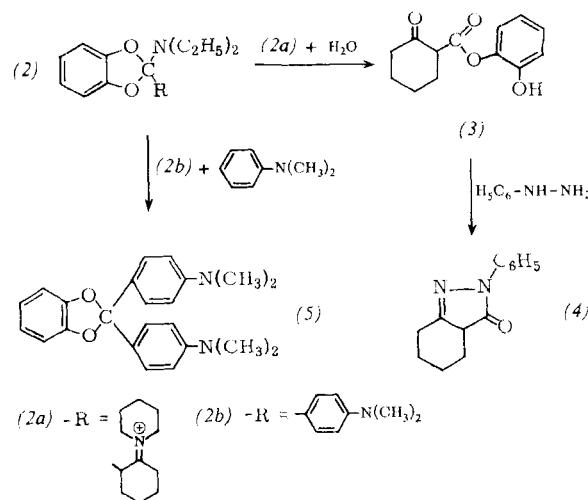
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

Herrn Professor Bredereck zum 60. Geburtstag gewidmet

Das als Primärprodukt bei der Umsetzung von Triäthylamin mit Brenzcatechin-dichlormethylenäther [1] vermutete Benzodioxolon-diäthylimidiniumchlorid (1) konnte jetzt durch 3-stündiges Erwärmen der Ausgangsverbindungen auf 130 °C und Umkristallisieren des Produktes aus absolutem Acetonitril/Aether 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  $\text{cm}^{-1}$  eine starke Bande, die der C=N-Bindung zuzuordnen ist [2, 3]. (1) gibt mit Piperidinocyclohexylienen vermutlich zunächst (2a), das glatt zum Brenzcatechinerster der Cyclohexanoncarbonsäure hydrolysiert wird [(3); Ausb. 71 % [4], Fp = 98–99 °C]. Bei alkalischer Hydrolyse gab (3) Cyclohexanon,  $\text{CO}_2$  und Brenzcatechin; mit Phenylhydrazin entstand wie erwartet das Phenyl-tetramethylen-pyrazolon (4).



Piperidinocyclopentyliden gab mit (1) analog den Brenzcatechinmonoester der Cyclopentanoncarbonsäure (Ausb. 76 %, Fp = 153–154,5 °C).

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

methylanilin sofort weiter zum o-Phenylendioxyacetal des Michler-Ketons [(5); Ausb. 65 %, Fp = 156–158 °C], das fast quantitativ zum Keton hydrolysiert werden konnte.

Eingegangen am 12. Mai 1964 [Z 733]

[1] H. Groß, J. Rusche u. H. Bornowski, Liebigs 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.

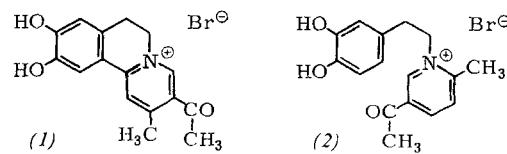
[4] Sämtliche Ausbeuten bezogen auf Brenzcatechin-dichlormethylenäther.

### Benzo[a]chinolinium-Salze aus 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-äthylamin-hydrobromid und Acetessigaldehyd. Eine biogenese-ähnliche Ringschlußreaktion?

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 heißem Eisessig mit 2 Mol Acetessigaldehyd-dimethylacetal oder 1-Methoxy-1-buten-3-on analog dem Tryptamin [1] unter Bildung von 40 % Benzo[a]chinolinium-Salz (1) und 31 % Pyridinium-Salz (2) [2]. In wässriger Lösung (20 °C) erhält man nur etwa 13 % (1). (1) kann als rote Anhydربase,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ , von (2) abgetrennt werden.



(1) wurde als Oxim, 2,4-Dinitrophenyl-hydrazone, 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 Anhydربase 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 Ringschluß.

Die neue Synthese führt in einem Schritt über den bisher mit Monocarbonylverbindungen erzielten Isochinolin-Ringschluß [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. Pfäender, Frankfurt/M., danken wir für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren.

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

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