

R	Hal	A	B	(5), Ausb. [%] [a]	(5), Kp [°C/Torr]
n-C ₇ H ₁₅	Br	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	30,0	85/0,08
		C ₂ H ₅ O	n-C ₇ H ₁₅ O	9,1	133/0,003
		n-C ₇ H ₁₅ O	n-C ₇ H ₁₅ O	6,2	172/0,0005
C ₆ H ₅ -CH ₂	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	21,7	174/18,5
		C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ -CH ₂ O	10,8	168/0,6
n-C ₉ H ₁₉	Br	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₉ H ₁₉	45,6	149/0,002

[a] Molares Mengenverhältnis im Reaktionsansatz (1):(3) = 1:1. Reaktionsdauer: 1 Std. Die Ester (5) wurden durch Destillation isoliert. Unsymmetrische Diester lagern sich dabei zum Teil in zwei symmetrische Diester um, zum Teil treten auch Alkenabspaltungen ein. Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes (3).

Die direkte Einwirkung reiner Phosphoniumsalze (2) auf die Ester (3) führt ohne oder mit Lösungsmittel (Xylool, Dimethylformamid, o-Dichlorbenzol) zu gleichen Ergebnissen.

Eingegangen am 9. August 1965 [Z 48]

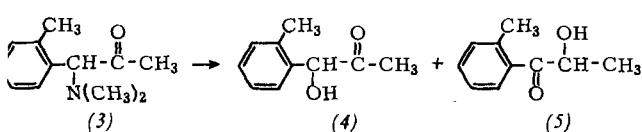
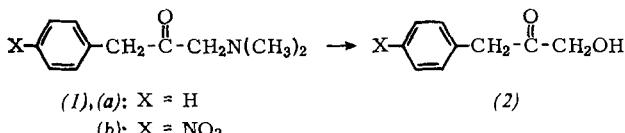
[1] A. N. Pudowik, A. A. Muratowa, T. J. Konnowa, T. Feoktistowa u. L. N. Lewkowa, J. allg. Chem. (russ.) 30, 2624 (1960); Chem. Abstr. 55, 15332 (1961).

α-Hydroxyketone durch Hydrolyse von α-Aminoketonen

Von Doz. Dr. E. F. Jenny und Dipl.-Chem. A. Melzer

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Wir haben gefunden, daß sich α-Aminoketone, die als freie Basen stabil sind, überraschend leicht zu α-Hydroxyketonen hydrolysieren lassen. So liefern die α-Dimethylaminoketone (etwa 10-proz. Lösungen) (1a) und (3) bei ca. 20-stündigem, (1b) bei ca. 1-stündigem Kochen in Pyridin in Gegenwart von 1 bis 3 Äquivalenten HCl und 5 bis 10 Äquivalenten Wasser die α-Hydroxyketone (2) bzw. (4) und (5).



Diese α-Hydroxyketone sind unter den Reaktionsbedingungen nicht sehr beständig, können jedoch in Ausbeuten von 30 bis 50 % isoliert werden.

Die Hydrolyse der in der Carbonylgruppe mit ¹⁴C markierten Aminoketone (1a) und (1b) verläuft ohne Aktivitätsverteilung.

Daraus folgt, daß bei den Umwandlungen (1a) → (2a) und (1b) → (2b) das Kohlenstoffgerüst erhalten bleibt, eine Wanderung des Aralkylrestes also nicht eintritt [4]. Die Reaktion ist vielmehr der Umlagerung [1] von α-Aminoketonen verwandt, wobei jedoch hier das Wasser die Rolle des Anilins übernimmt.

Die Verbindung (1b) erhielten wir neben dem o- und m-Iso-meren durch Nitrierung von (1a) [2]. Markiertes (1a) wurde nach [2] aus (CH₃)₂NCH₂-¹⁴CN und Benzylmagnesiumchlorid gewonnen; (3) durch Hydratisierung des Sommelet-Umlagerungsproduktes von Benzyl-propargyl-dimethylammoniumchlorid. Die Struktur von (2b) sicherten wir durch Synthese: p-Nitrophenylacetyl-diazomethan [3] wurde mit wässriger Schwefelsäure zu (2b) zersetzt. Zur Bestimmung der ¹⁴C-Verteilung in (2) wurden die Hydroxyketone mit NaBH₄ reduziert und die entstandenen α-Glykole mit Natriumperjodat zu Formaldehyd (Dimedonderivat) und Phenyl- bzw. p-Nitrophenylacetaldehyd (Semicarbazone bzw. Oxim) gespalten. Alle neuen Verbindungen und Isomeren-gemische zeigten die zu erwartenden Analysenwerte, NMR-Signale, IR- und UV-Banden.

Eingegangen am 12. August 1965 [Z 49]

[1] K. L. Nelson, J. C. Robertson u. J. J. Duvall, J. Amer. chem. Soc. 86, 684 (1964).

[2] D. Shapiro, J. org. Chemistry 15, 1027 (1950).

[3] K. Kaji, H. Nagashima, N. Ninoi u. T. Hanada, J. pharmac. Soc. Japan 75, 438 (1955); Chem. Abstr. 50, 2548 (1956).

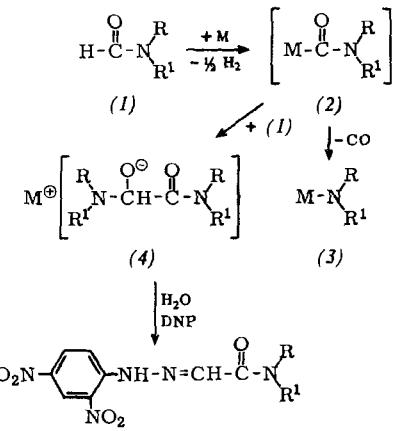
[4] Skelettumlagerungen bei α-Aminoketonen fanden C. L. Stevens, R. D. Elliot, B. L. Winch u. I. L. Klundt, J. Amer. chem. Soc. 84, 2272 (1962).

Umsetzung N,N-disubstituierter Formamide mit Alkalimetallen

Von Prof. Dr. H. Bredereck, Dr. F. Effenberger und Dr. R. Gleiter

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

N,N-Disubstituierte Formamide (1) reagieren mit Alkalimetallen (Na, K, Li) in inerten Lösungsmitteln und unter Stickstoff unter Bildung von Alkalidialkylamiden (3) [1] und Alkalisalzen (4) von Glyoxylsäureamid-Derivaten. Beide Verbindungen liegen in fein verteiltem Zustand vor; (4) wurde



R	R ¹	Temp. [°C]	Lösgsm.	M	(5), Ausb. [%]	(5), Fp [°C]
CH ₃	CH ₃	35	Äther	Na	31	201
CH ₃	CH ₃	80	Benzol	Na	37	201
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	80	Benzol	Na	3,4	140–141
C ₆ H ₅	CH ₃	80	Benzol	Na	34	217–219
CH ₃	CH ₃	35	Äther	Li	34	201
CH ₃	CH ₃	80	Benzol	K	42	201

nach der Hydrolyse des gesamten Ansatzes (25 °C) als 2,4-Dinitrophenylhydrazone (5) isoliert.

Wahrscheinlich entsteht zunächst das Alkalalisalz (2) des Formamids, das teils in Alkalidialkylamid (3) zerfällt, zum Teil das Alkalalisalz (4) eines tetraalkylierten Amino-hydroxyessigsäureamids bildet.

Bei höherer Temperatur (z. B. in Mesitylen bei 140–150°C) entsteht fast nur Natriumdialkylamid, das in dieser Form für weitere Umsetzungen verwendet werden kann (z. B. $M=Na$, $R=R^1=CH_3$ oder C_2H_5).

Eingegangen am 9. August 1965 [Z 52]

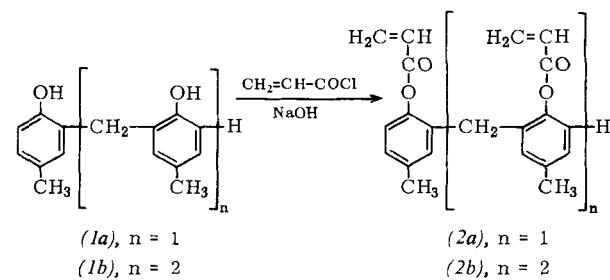
[1] *J. C. Powers, R. Seidner u. Th. G. Parsons, Tetrahedron Letters 1965, 1713, berichteten über die Bildung von Natrium-dialkylamiden aus N,N-disubstituierten Formamiden und Natriumhydrid.*

Synthese molekulareinheitlicher Oligoacrylsäure mit Hilfe einer Matrizenreaktion

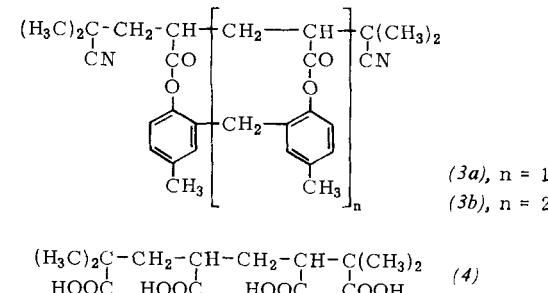
Von Prof. Dr. H. Kämmerer

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

Wir haben Oligoacrylsäure-Derivate des Typs (4) mit Hilfe einer Matrizenreaktion synthetisiert. Als Matrizen dienten molekular- und struktureinheitliche Verbindungen (1), die



durch Methylengruppen verknüpfte 4-Methylphenol-Bau-
steine enthalten [1]. Die Umsetzung dieser Verbindungen mit
Acrylsäurechlorid (Molverhältnis 1:6; Lösungsmittel: wäß-
rige NaOH/Benzol; Zutropfen des Acrylsäurechlorids unter
Rühren und Eiskühlung während 3 Std.) ergab die Verbin-
dungen (2) mit quantitativ veresterten Hydroxygruppen
(Ausbeute: 95 %, durch Aufarbeiten der benzolischen
Schicht). Mit überschüssigem Azo-diisobuttersäurenitril
wurde an den Verbindungen (2) eine Polymerisation ausge-
löst (Zutropfen von ≈ 25 mMol (2) in 200 ml Benzol und
129 mMol Azo-diisobuttersäurenitril in 200 ml Benzol zu 3 l
Benzol während 36 Std.). Durch die hohe Verdünnung hat die
Polymerisation nur so viele Wachstumsschritte wie Acylreste
in den Verbindungen (2) enthalten sind. Das Produkt, das
nach den Erfahrungen der Cyclopolymerisation die Struktur
(3) haben dürfte, wird durch Verdampfen des Benzols, Ver-
setzen mit Petroläther, Filtrieren und Waschen mit Petrol-
äther in 70-proz. Ausbeute isoliert. Bei der Hydrolyse von
(3a) mit wäßrig-benzolischer NaOH beim Kochen unter



Rückfluß entsteht das Derivat (4) der trimeren Acrylsäure, das man in 25-proz. Ausbeute isoliert und dessen Struktur durch Überführen in den isolierbaren Methylester mit Diazo-methan und Identifizieren der phenolischen mehrkernigen Verbindung bewiesen wurde. Die oligomere Matrix hat dem Produkt also ihre Molekülgröße „aufgeprägt“. Unseres Wissens ist in der Polymerchemie bisher keine andere Synthesereaktion bekannt, die in einem Schritt molekulareinheitliche Produkte liefert.

Das Produkt (4) ist ein Stereoisomerengemisch noch unbekannter Zusammensetzung. Eine stereospezifische Oligomerisierung wird versucht. — Reaktionen der hier beschriebenen Art sind möglicherweise Modelle für die Proteinsynthese in der lebenden Zelle.

Eingegangen am 27. August 1965 [Z 59]

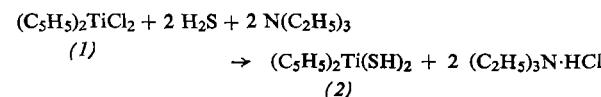
[1] Synthese: *H. Kämmerer, W. Rausch u. H. Schweikert, Makromolekulare Chem. 56, 123 (1962).*

Di- π -cyclopentadienyltitan-bishydrogensulfid

Von Dr. H. Köpf und Prof. Dr. Max Schmidt

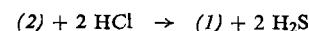
Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Durch Umsetzung von Di- π -cyclopentadienyltitan-dichlorid (1) [1] mit Schwefelwasserstoff und stöchiometrischen Mengen Triäthylamin in wasserfreiem Äther (1 Std., 20 °C) konnten wir das Di- π -cyclopentadienyltitan-bishydrogen-sulfid (2), in praktisch quantitativer Ausbeute darstellen:



Die gegen Luftoxydation und Hydrolyse überraschend stabile Verbindung wird durch Extrahieren mit Wasser vom gleichzeitig entstandenen Aminhydrochlorid befreit und aus Chloroform umkristallisiert. Sie bildet schwarzbraune, übelriechende Kristalle, die sich bei 150–160 °C zersetzen. In Chloroform ist sie monomer [2] gelöst. Ihr ¹H-NMR-Spektrum [3] enthält zwei scharfe Signale bei 6,34 (C₅H₅) und 3,44 (SH) ppm im Intensitätsverhältnis 5:1, während im Spektrum [4] der aus D₂S dargestellten S-deuterierten Verbindung (C₅H₅)₂Ti(SD)₂ das Protonensignal bei 3,44 ppm fehlt. Im IR-Spektrum [5] von (2) erscheinen HS-Banden bei 2575 (ν) und 917 (δ) cm⁻¹.

Die beiden SH-Gruppen in (2) lassen sich durch jodometrische Bestimmung des mit Chlorwasserstoff gemäß



quantitativ freigesetzten Schwefelwasserstoffs sowie durch Methylierung mit Dimethylsulfat zum Di- π -cyclopentadienyltitan-bismethylsulfid [6] nachweisen. Mit Diazomethan reagiert (2) nicht. In siedendem Benzol spaltet es langsam H₂S ab, wobei sich feinkristalline Oligomere mit Ti—S—Ti-Bindungen abscheiden.

Eingegangen am 3. September 1965 [Z 57]

[1] G. Wilkinson u. J. M. Birmingham, J. Amer. chem. Soc. 76, 4281 (1954).

[2] Molgewicht osmometrisch bestimmt (Mechrolab 301 A).

[3] Gesättigte Lösung in CHCl_3 , TMS als äußerer Standard (Varian A 60).

[4] Gesättigte Lösung in CDCl_3 , sonst wie unter [3].

[5] Gesättigte Lösung in CHCl_3 (Perkin-Elmer, Modell 221).

[6] *S. A. Giddings*, U.S.-Pat. 3030395 (17. April 1962); Chem. Abstr. 57, 9881 (1962).