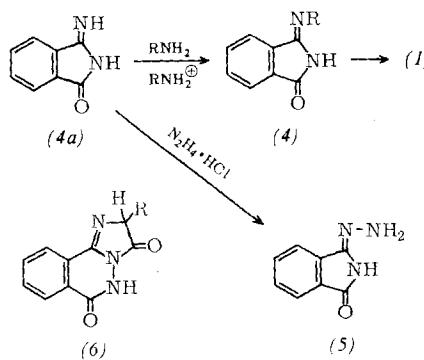


2. Allgemein anwendbar ist die Synthese über 3-N-substituierte 3-Imino-isoindolin-1-one (4) durch säurekatalysierte Umaminierung von 3-Imino-isoindolin-1-on (4a)^[6,8] und Reaktion von (4) mit Hydrazin, die entgegen der Annahme von *Elvidge* und *Linstead*^[6] zu 4-Aminophthalazin-1-onen (1) führt.



Das von *Elvidge* und *Linstead* beschriebene 3-Hydrazono-isoindolin-1-on (5) konnten wir durch säurekatalysierte Reaktion aus (4a) und Hydrazin gewinnen. (4c) und (4d) reagieren mit Hydrazin zu Imidazolo[2,1-a]phthalazinen (6),

[1] Dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

[2] *H. R. Ing* u. *R. H. F. Manske*, J. chem. Soc. (London) 1926, 2348.

[3] *Z.B. G. Spielberger* in *Houben-Weyl*: Methoden der Organischen Chemie. G. Thieme, Stuttgart 1957, Bd. XI/1 S. 80.

[4] *E. F. M. Stephenson*, J. chem. Soc. (London) 1944, 678.

[5] *R. D. Haworth* u. *S. Robinson*, J. chem. Soc. (London) 1948, 777.

[6] *J. A. Elvidge* u. *R. P. Linstead*, J. chem. Soc. (London) 1952, 5000.

[7] *J. Satoda*, *F. Kusada* u. *K. Mori*, J. pharmac. Soc. Japan (Yakugakuzasshi) 82, 233 (1962).

[8] *A. Braun* u. *J. Tcherniac*, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 2709 (1907).

Eine einfache Methode zur Einführung einer Formylalkylgruppe in Chinone

Von *K. Ley* und *R. Nast*^[*]

Enamine reagieren mit Chinonen in glatter Reaktion zu 1:1-Addukten^[1]. Die dabei entstehenden Hydroxycumarane (1) gehen unter der Einwirkung von Oxidationsmitteln, wie FeCl_3 , CuCl_2 , Salpetersäure oder salpetriger Säure, bereits in wäßriger Suspension unter Abspaltung des Aminrestes in Formylalkylchinone (2) über. Voraussetzung für den glatten Ablauf der Reaktion ist, daß eine *ortho*-Stellung zur Hydroxygruppe in (1) substituiert ist. Die Ausbeuten liegen stets über 70 %.

Verbindung	R	Fp (°C)	Ausb. (%)	$\nu_{\text{C=O}} (\text{cm}^{-1})$
(1a) [4]	H	265–266	57–66	1670
(1b)	CH_3	238	39	1650
(1c)	C_6H_5	258	3,4	1650
(1d)	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	200 (Zers.)	78	1625, 1705 (Carboxyl)
(1e)	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$	270 (Zers.)	76	1620, 1695 (Carboxyl)
(3a) [7]	H	221–222	50	
(3b)	CH_3	223–224	75	
(3c)	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	130–140 (Zers.)	57	
(4b) [6]	C_6H_5	168–169	74	1710
(4c)	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	156–157	81	1700, 1740 (Estergr.)
(4d)	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	148–149	79	1690, 1740 (Estergr.)
(5)		195–205 (Zers.)	55	1710
(6a)	H	270 (Zers.)	65	1670, 1700 (Lactam)
(6b)	CH_3	230–231	57	1670, 1730 (Lactam)

deren alkalische Hydrolyse die 4-Amino-phthalazin-1-one (1d) und (1e) ergibt. Auf die Struktur von (6) wurde aus der Elementaranalyse und dem IR-Spektrum geschlossen.

Die beschriebenen 4-Amino-phthalazin-1-one lassen sich unter den Bedingungen (Erhitzen mit verd. HCl) der Ing-Manske-Reaktion nicht zu Phthalazin-1,4-dion (2) umsetzen (auch nicht mit konz. HCl); 4-Amino-phthalazin-1-one können daher nicht Zwischenprodukte dieser Reaktion sein.

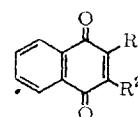
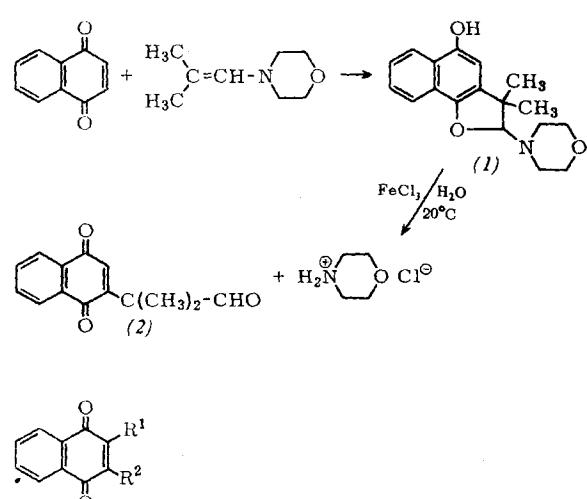
Beispiele:

Zu 1.: (3a) wird in 80-proz. H_2SO_4 1/2 Std. auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit H_2O fällt (1a) aus, das aus H_2O umkristallisiert wird.

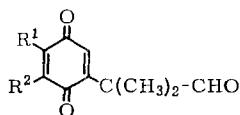
Zu 2.: 1 g (4a) wird mit 2 ml 52-proz. Hydrazin in Alkohol gelöst; nach ca. 12 Std. fällt (1a) aus. (4a) wird in der Hitze in Alkohol gelöst und mit überschüssigem wäßrigem Hydrazin-hydrochlorid versetzt; (5a) scheidet sich ab und kann aus Äthanol umkristallisiert werden. Aus (4c) kann mit Hydrazin in Äthanol in der für (4a) angegebenen Weise (6a) gewonnen werden; umkristallisiert wird aus Eisessig.

Eingegangen am 5. Dezember 1966, ergänzt am 13. Dezember 1966
[Z 393]

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Flitsch und Dipl.-Chem. H. Peters
Organisch-chemisches Institut der Universität Münster
44 Münster, Hindenburgplatz 55



R ¹	R ²	Fp (°C)	Farbe im festen Zustand
H	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CHO}$	91–92	gelb
CH_3	$-\text{CHCH}_3-\text{CHO}$	154–156	gelb
H	1-Formyl-4-methyl-3-cyclohexenyl	140–142	gelb



R ¹	R ²	Fp (°C)	Farbe im festen Zustand
(CH ₃) ₃ C—	H	87—88	violett [a] (in Methanol, Acetonitril gelb)
CH ₃	CH ₃	60—62	gelb
C ₆ H ₅	H	142—143	gelb
Cl	Cl	77—79	gelb

[a] Die Verbindung zeigt im festen Zustand ein ESR-Signal.

Synthese von (1)

158 g (1 mol) 1,4-Naphthochinon werden in 700 ml Methanol suspendiert. Dazu tropft man bei 15—22 °C (Eiskühlung) 149 g Isobutensylmorpholin. Anschließend röhrt man 1 Std. bei Raumtemperatur und saugt dann den Kristallbrei ab. Man wäscht mit 3 Liter Methanol/Wasser (2:1) und trocknet bei 50 °C. Ausbeute: 224 g, Fp = 160—163 °C. Das Produkt kann ohne Reinigung weiterverarbeitet werden.

Synthese von (2)

299 g (1 mol) der Verbindung (1) werden in 1 Liter Wasser suspendiert. Dazu tropft man unter gutem Rühren 540 g FeCl₃·6H₂O in 750 ml Wasser. Man röhrt 1 Std. bei Raumtemperatur und saugt ab. Nach dem Waschen mit Wasser und Umlkristallisieren aus Isopropanol beträgt die Ausbeute 196 g = 86 %.

Eingegangen am 12. Dezember 1966 [Z 394]

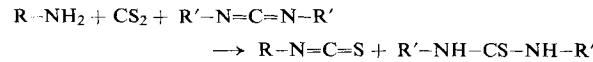
[*] Dr. K. Ley und Dr. R. Nast
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG.
509 Leverkusen-Bayerwerk

[1] K. Ley u. H. Walz, DBP 1163837, Farbenfabriken Bayer AG.; siehe auch K. C. Brennock, R. D. Burpitt, H. E. Davis, H. S. Pridgen u. J. G. Thwatt, J. org. Chemistry 29, 2579 (1964); G. Domschke, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Dresden, 1965.

Eine neue Synthese aliphatischer Isothiocyanate^[1,2]

Von J. C. Jochims und A. Seeliger^[*]

Carbon-, Phosphor-^[3] und Sulfonsäuren^[4] reagieren mit Carbodiimiden intermolekular zu Anhydriden; aus Dithiocarbaminsäuren aber spalten Carbodiimide intramolekular H₂S ab, und man erhält Isothiocyanate:



Diese Reaktion — in neutralem wasserfreiem Medium bei tiefer Temperatur — eignet sich zur Darstellung aliphatischer Isothiocyanate unter mildereren Bedingungen als alle bisher bekannten Isothiocyanat-Synthesen.

Vorschrift: Man gibt zu 1/10 mol Dicyclohexylcarbodiimid (oder eines anderen Carbodiimids) und 40 ml CS₂ in 100 bis 200 ml Äther oder Tetrahydrofuran bei —10 °C unter Rühren 1/10 mol eines primären aliphatischen Amins und lässt die Temperatur innerhalb 3 Std. auf 20 °C steigen. Nach 12-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur wird der Dicyclohexylthioharnstoff abgesaugt, mit etwas Äther gewaschen und das Filtrat eingeengt; das Alkylisothiocyanat (vgl. Tab.) wird umkristallisiert oder im Vakuum destilliert. Die schlechtere Ausbeute an 9-Fluorenyl-isothiocyanat beruht auf dessen teilweiser Zersetzung.

Im Gegensatz zu primären aliphatischen Aminen verbraucht 1 mol des schwächer basischen α -Naphthylamins unter ähnlichen Bedingungen nur 1/2 mol Carbodiimid, und man erhält quantitativ 1,3-Bis-(α -naphthyl)thioharnstoff.

R—N=C=S	Ausb. (%)	Kp (°C/12 Torr) [Fp (°C)]
Benzyl	90	125—126
(C ₂ H ₅ O) ₂ CH—CH ₂	87	102—103
Phenylisobutyl	99	137—138
Diphenylmethyl	81	[59; aus Äthanol]
9-Fluorenyl	70	[91—92; aus Benzol/Benzin]

Entscheidend für die Isothiocyanat-Gewinnung sind also die relativen Geschwindigkeiten der konkurrierenden Reaktionen des Amins, a) mit Schwefelkohlenstoff zur Dithiocarbaminsäure, b) mit bereits gebildetem Alkylisothiocyanat zum Thioharnstoff. Bei den stark basischen aliphatischen Aminen verläuft Reaktion a) rascher; man erhält überwiegend Alkylisothiocyanate. Bei den aromatischen Aminen ist Reaktion b) schneller; man erhält nur Thioharnstoff. Aber auch bei den aliphatischen Aminen lässt sich Reaktion b) nicht völlig unterschließen, d.h. es entsteht etwas 1,3-Dialkylthioharnstoff, RHN—CS—NHR, der mit dem Dicyclohexylthioharnstoff ausfällt. Bei stöchiometrischem Ansatz demgemäß übrigbleibendes Carbodiimid muß vom Alkylisothiocyanat durch fraktionierende Destillation oder durch Auswaschen mit Pentan getrennt werden; zweckmäßiger setzt man daher etwas weniger als 1 mol Carbodiimid ein.

Versuche zur analogen Darstellung von Isocyanaten führten ausschließlich zu Harnstoffen.

Eingegangen am 5. Dezember 1966 [Z 395]

[*] Dr. J. C. Jochims und Frau A. Seeliger
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie
69 Heidelberg, Jahnstraße 29

[1] Herrn Prof. Dr. R. Kuhn danken wir herzlich für die Förderung dieser Arbeit.

[2] III. Mittlg. über Carbodiimide; I. u. II. Mittlg. siehe J. C. Jochims, Chem. Ber. 98, 2128 (1965) bzw. Angew. Chem. 77, 454 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 435 (1965).

[3] H. G. Khorana, Chem. Reviews 53, 145 (1953).

[4] H. G. Khorana, Canad. J. Chem. 31, 585 (1953).

Synthese von D-Gulose aus D-Glucose

Von W. Meyer zu Reckendorf^[*]

Das leicht aus Glucose erhältliche^[1] Hydrat (1) der 1,2:5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-ribo-3-hexulofuranose lässt sich mit Acetanhydrid in Pyridin (16 Std., 60 °C) überraschenderweise zum Enolacetat (2) acetylieren [Ausbeute 81 %, Fp = 62 bis 63 °C, $[\alpha]_D^{20} = -33,0^\circ$ (c = 1 in CHCl₃)]. Die Lage der Doppelbindung in (2) folgt aus dem NMR-Spektrum [ppm in CDCl₃ gegen externes Tetramethylsilan: H-1 6,06; H-2 5,41, H-5 4,68; 2 H-6 4,09 (sämtlich Doublets); CH₃CO 2,21 (Singulett); 4 CH₃ 1,39—1,54; J_{1,2} = 5,5 Hz], den anschließend beschriebenen Versuchen und aus sterischen Überlegungen: Der an C-1 und C-2 geknüpfte Dioxolanring lässt eine Doppelbindung von C-2 nach C-3 nicht zu.

