

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 Isobutenylmorpholin. Anschließend rührt 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 rührt 1 Std. bei Raumtemperatur und saugt ab. Nach dem Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Isopropanol beträgt die Ausbeute 196 g = 86 %.

Eingegangen am 12. Dezember 1966 [Z 394]

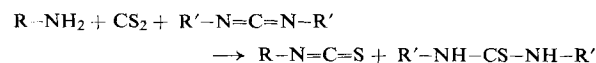
[*] Dr. K. Ley und Dr. R. Nast
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG.
509 Leverkusen-Bayerwerk

[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 milderen 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 aliphatischenamins 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 eingengt; 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 R	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 unterdrücken, 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).

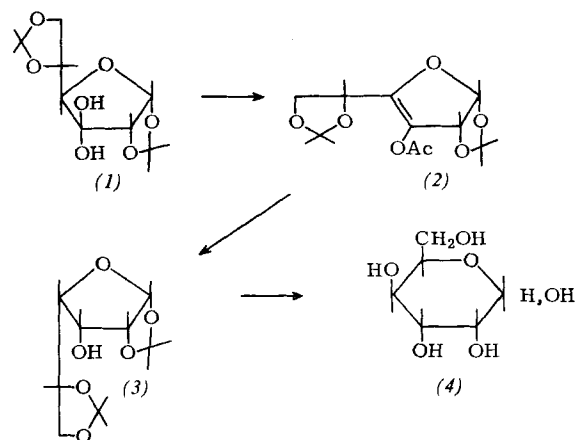
[3] H. G. Khorana, Chem. Reviews 53, 145 (1953).

[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, [α]_D²⁰ = –33,0° (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 Dubletts); 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.



Reduktion von (2) mit NaBH₄ in Methanol verläuft stereospezifisch von der β -Seite her und ergibt die 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-gulofuranose (3) [Ausbeute 60 %, Fp = 105–106 °C, $[\alpha]_D^{20} = +7,5^\circ$ ($c = 1$ in CHCl₃)], die nach Hydrolyse mit Lewatit S 100 H⁺ [2] (30 min, 90 °C) D-Gulose (4) mit quantitativer Ausbeute und dünnschichtchromatographischer Reinheit ergibt [identifiziert als Phenylhydrazon [3]; Fp und Misch-Fp mit aus authentischer D-Gulose [4] hergestellter Vergleichsprobe 142–143 °C; (Lit. [3]: Fp = 143 °C)].

Die 5,6-*O*-Isopropylidengruppe in (2) ist alkalilabil und wird in einer Nebenreaktion durch das NaBH₄ abgespalten. Diese Reaktion wird weiter untersucht.

Im Gegensatz zu Literaturangaben [1] zeigt (1) in CHCl₃ eine schnelle und starke Mutarotation, die auf dem Verlust des Hydratwassers beruht. Gleichzeitig macht sich ein starker positiver Cottoneneffekt in der Rotationsdispersion bemerkbar.

(1) in CHCl ₃ , $c = 10$			(1) in CHCl ₃ ($c = 10$), mit Molsieb 3 A [a] getrocknet	
λ (m μ)	$[\alpha]^\circ$	Lit. [1]	$[\alpha]^\circ$	
589	+30,0 \rightarrow +84,0	+44,5	+102	+107 [1]
349	+1095 (Endwert)		+1412	
300	– 746 (Endwert)		–1035	
258	– 431 (Endwert)		–625	
235			– 850	

[a] Hersteller: Union Carbide Comp.; Vertretung: Brenntag GmbH, Mülheim/Ruhr.

In Wasser ist die Drehung zeitlich konstant, $[\alpha]_D^{20} = +32^\circ$ ($c = 1$ in H₂O), mit sehr schwacher Rotationsdispersion.

Eingegangen am 14. Dezember 1966 [Z 397]

[*] Dr. W. Meyer zu Reckendorf
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität
44 Münster, Hittorfstraße 58–62

[1] O. Theander, Acta chem. scand. 18, 2209 (1964); P. J. Beynon, P. M. Collins u. W. G. Overend, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 342; K. Onodera, S. Hirano u. N. Kashimura, J. Amer. chem. Soc. 87, 4651 (1965); P. J. Beynon, P. M. Collins, P. T. Doganges u. W. G. Overend, J. chem. Soc. (London) (C) 1966, 1131.

[2] Hersteller: Farbenfabr. Bayer, Leverkusen.

[3] H. S. Isbell in R. L. Whistler u. M. L. Wolfrom: Methods in Carbohydrate Chemistry. Academic Press, New York 1962, Bd. 1, S. 135.

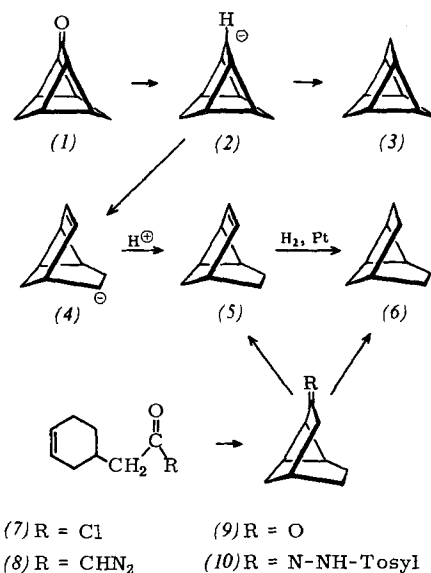
[4] Dr. H. S. Isbell, National Bureau of Standards, Washington, danke ich für die D-Gulose.

Umlagerungen im Triasteran-System [1]

Von U. Biethan, H. Klusacek und H. Musso[*]

Die Cyclopropanringe im Triasteran (3) stehen parallel und besonders günstig für Umlagerungen, die von einer Methylenbrücke (Anion, Radikal, Kation oder Carben) ausgehen. So liefert die Wolff-Kishner-Reduktion des Triasteranons (1) 29 % Triasteran (3), 8,5 % Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien und -nona-2,7-dien sowie 0,9 % [2] Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]non-3-en (5) [1]. Die Bildung von (5) läßt sich aus dem Anion (2) durch Homoallylumlagerung zum Anion (4) und dessen Protonierung erklären.

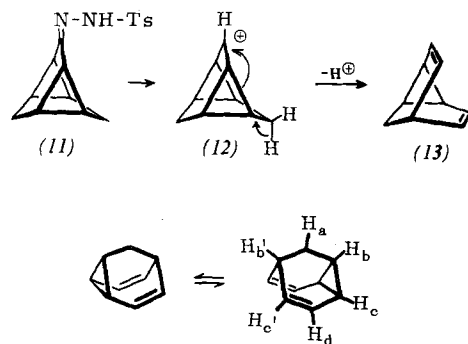
Über Platin in Eisessig läßt sich (5) zu (6) und dieses weiter zu Bicyclo[3.3.1]- und -[3.2.2]nonan hydrieren [1]. Die Konstitutionen von (5) und (6) werden durch den Vergleich mit den Produkten folgender Synthese bewiesen. Cyclohex-3-enylessigsäure liefert über das Säurechlorid (7) (Kp = 90 bis 92 °C/15 Torr, 95 %) ein Diazoketon (8), das mit Kupferpulver in siedendem Cyclohexan zum Keton (9) (farblose Kristalle, Fp = 92–94 °C, 52 %) zersetzt wird. Erhitzen des Tosylhydrazons (10) (Fp = 203–205 °C, 80 %) mit Natrium-



glykolat in Äthylenglykol ergibt ein Rohprodukt, in dem neben sechs unbekannten Verbindungen 85 % (5) enthalten sind [3] und aus dem sich (5) (farblose flüchtige Kristalle, Fp = 68–70 °C) mit 6 % [2] Ausbeute isolieren läßt. Bei der Wolff-Kishner-Reduktion von (9) gewinnt man 63 % [2] (6) als farblose wohlriechende Kristalle (Fp = 128–129 °C).

Nach dem Mechanismus der Bamford-Stevens-Reaktion [4] sollte aus dem Tosylhydrazon (11) zunächst das Kation (12) zugänglich sein, das sich unter Abspaltung eines Protons zu (13) stabilisieren kann.

Zersetzt man das Tosylhydrazon (11) (Fp = 202–204 °C, 79 %) in gleicher Weise wie (10), so bildet sich Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-dien (13). Das sublimierte Produkt (Fp = 37–44 °C, 57 %) besteht zu 97 % [3] aus (13), das gaschromatographisch gereinigte Produkt bildet lichtempfindliche, unangenehm riechende, farblose Kristalle (Fp = 46 °C, 43 %) [2, 5].



Das NMR-Spektrum [6] in CCl₄/CDCl₃ bei Raumtemperatur beweist die Konstitution (13) und zeigt den raschen Wechsel zwischen den energiegleichen Strukturen, denn es enthält nur vier Signale im Intensitätsverhältnis 2:2:4:2; H_a: 1,06 ppm (Triplett, J = 2,5 Hz), H_b: 2,33 ppm (Multipllett), H_c: 3,97 ppm (Triplett, J = 7,5 Hz) und H_d: 5,63 ppm (Triplett, J = 7,5 Hz).

Die Hydrierung von (13) über Platin in Eisessig führt wie bei (3) zu einem Gemisch aus (6), Bicyclo[3.3.1]nonan und Bicyclo[3.2.2]nonan [3].

Die Verbindung (8) wurde nicht rein isoliert. Alle anderen neuen Verbindungen lieferten richtige Ergebnisse der Elementaranalysen sowie passende IR-, NMR- und Massenspektren.

Eingegangen am 14. Dezember 1966 [Z 398]

[*] Dr. U. Biethan, cand. chem. H. Klusacek und Prof. Dr. H. Musso
Abteilung für Chemie der Universität Bochum und Institut für Organische Chemie der Universität Marburg
355 Marburg, Bahnhofstraße 7