

320 und 370 °C ausschließlich 1-Buten entsteht^[3]; bei 390 °C erhält man etwa 10 %, bei 420 °C etwa 50 % 2-Buten.

Ein Stickstoffstrom (35 ml/min) wurde bei 70 °C mit 1-Brombutan beladen, strömte dann durch ein waagrechtes Glasrohr (innerer Durchmesser 2 cm), das ca. 50 g Katalysator (Korngroße 20–60 mesh) aufnehmen konnte, anschließend, zur Entfernung nicht umgesetzten 1-Brombutans, durch eine Kühlzelle in Eiswasser-Mischung und schließlich, zur Entfernung von HBr, durch ein Natronkalk-Rohr.

Das als Katalysator verwendete Lithiumsulfat ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert, Merck) wird günstigerweise 11 Std. bei 160 °C getempert^[3]. Die erzeugten Butene wurden gaschromatographisch analysiert (Säule: 3,5 m; $1/4$ Zoll; Trennmittel: 30 % Dinonylphthalat auf Chromopak 60 bis 80 mesh von Curtin USA; Zimmertemp.; Trägergas: 120 ml He/min; Flammenionisationsdetektor).

Das mit 45 g Lithiumsulfat allein bei 270 °C gewonnene 1-Buten enthält ca. 50 % 2-Buten; die Selektivität ist demnach bei präparativen Ansätzen geringer. Erst mit einer Mischung von 30 g Lithiumsulfat und 15 g Natronkalk (zur Entfernung des die Isomerisierung fördernden HBr) lässt sich bei 270 °C der Anteil der 2-Butene unter 10 % halten; der Umsatz beträgt unter diesen Bedingungen etwa 20 % des über den Katalysator strömenden 1-Brombutans. Bei 300 °C liegt zwar der Umsatz höher, aber auch der Anteil an 2-Buten (ca. 30 %).

Selbst nach mehrstündigem Betrieb ändert sich die Produktzusammensetzung kaum. Für den kontinuierlichen Betrieb ist ein Schwabscher Kreislaufreaktor wahrscheinlich sehr geeignet^[4].

Eingegangen am 23. November 1966 [Z 387]

[*] Prof. Dr. H. Noller, Licenciado en Química M. Rosa-Brusin und Dr. P. Andréu
Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela
Caracas (Venezuela)

[1] XII. Mittg. zum Mechanismus von Kontakteliminierungen.
— XI. Mittlg.: P. Andréu, M. Calzadilla, J. Baumrucker, S. Perozo u. H. Noller, Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.

[2] H. Noller, P. Andréu, E. Schmitz, A. Zahlout u. R. Ballesteros, Z. physik. Chem. N.F. 49, 299 (1966).

[3] C. Sánchez u. M. Rosa-Brusin, Trabajo Especial de Grado, Caracas 1966.

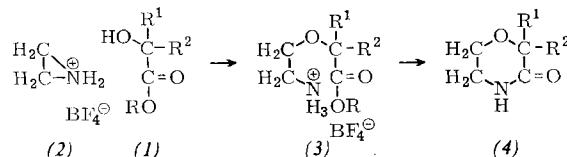
[4] Z.B. G.-M. Schwab u. G. Holz, Z. anorg. Chem. 252, 205 (1944); G.-M. Schwab u. N. Theophilides, J. physic. Chem. 50, 427 (1946); R. Griffith u. J. D. F. Marsh: Contact Catalysis. Oxford University Press, London 1957, S. 116.

Synthese von Oxalactamen aus Aziridinium-tetrafluoroborat und Hydroxysäureestern

Von E. Pfeil und U. Harder [*]

Die Reaktivität des Aziridinium-Kations gegenüber der Hydroxygruppe von Alkoholen und Phenolen ermöglicht eine einfache Darstellung von β -Alkoxyäthylaminen^[1].

Führt man diese Reaktion mit α -Hydroxysäureestern (1) und Aziridinium-tetrafluoroborat (2) durch, so entstehen über



R	R ¹	R ²	(4), Fp (°C)	(4), Kp (°C/Torr)	(4), Ausb. (%)	(4), IR $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (cm ⁻¹)
C ₄ H ₉	H	H	106	142/7	33,6	1667
C ₂ H ₅	CH ₃	H	61–62	152/12	18,4	1667
CH ₃	CH ₃	CH ₃	115	133/8	33,0	1672
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H	144–145	—	27,6	1678, 1647

die primär gebildeten Salze von α -(β -Aminoäthoxy)carbonäureestern (3) unter Alkoholabspaltung 2-substituierte 3-Oxapantan-5-lactame (4) neben linearen Polyamiden.

Obwohl die Ausbeuten gering sind, ist das Verfahren wegen seiner Anwendungsbreite und Einfachheit ein brauchbarer Weg zu den bisher wenig untersuchten Oxalactamen.

Bei 100 °C wird (1) im Molverhältnis 1:1 mit (2) versetzt. Man erhitzt etwa 20 Std. auf 100 °C und nimmt nach dem Abkühlen in Äther auf. Versetzen mit einem 2- bis 3-fachen Überschuß an Piperidin oder Kaliummethylat, Extraktion mit Äther und Destillation oder Umkristallisieren aus Cyclohexan ergeben die Produkte (4), deren Strukturen durch Elementaranalyse und IR-Spektren bewiesen werden.

D,L- β -Hydroxybuttersäureäthylester liefert in entsprechender Reaktion das D,L-3-Methyl-4-oxahexan-6-lactam vom Kp = 145–150 °C/10 Torr und Fp = 109 °C, $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1678 \text{ cm}^{-1}$, mit 29 % Ausbeute.

Eingegangen am 2. November, ergänzt am 19. Dezember 1966 [Z 399]

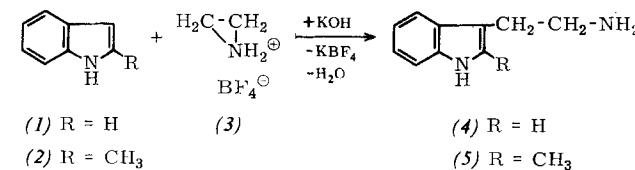
[*] Prof. Dr. E. Pfeil und Dr. U. Harder
Chemisches Institut der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] L. B. Clapp, E. A. Rick, W. B. Moniz u. V. B. Schatz, J. Amer. chem. Soc. 77, 5116 (1955); U. Harder, E. Pfeil u. K. F. Zenner, Chem. Ber. 97, 510 (1964).

β -Aminoäthylierung von Indol und 2-Methylindol

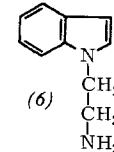
Von E. Pfeil und U. Harder [*]

Aminoalkylierte Indole sind auf Grund ihrer physiologischen Eigenschaften und als Zwischenprodukte bei Naturstoffsynthesen von Bedeutung, so daß zu ihrer Darstellung zahlreiche mehrstufige Synthesen entwickelt wurden. Uns gelang die direkte Einführung der (protonierten) Aminoäthylgruppe am Indolring mit Hilfe des leicht darstellbaren^[1] Aziridinium-tetrafluoroborates (3). Dieses Salz reagiert mit Indol (1) und 2-Methylindol (2) in exothermer Reaktion. Die Umsetzung



mit der Methylverbindung (2) liefert 2-Methyltryptamin (5) mit 80 bis 90 % Ausbeute, wohl das einfachste und schnellste Verfahren zur Darstellung dieser Substanz.

Aus (3) und Indol erhält man Tryptamin (4), 1-(2-Aminoäthyl)indol (6) und zahlreiche weitere Produkte, u.a. an der Seitenkette mehrfach aminoäthylierte Tryptamine. Das Verhältnis der Ausbeuten von (4) und (6) hängt von der Temperatur ab. Bei 70 °C erhält man 40 % (4) und 4 % (6), bei 130 °C 20 % (4) und 20 % (6).



Die Konstitutionen der Produkte wurden durch Elementaranalyse, IR-, NMR- und UV-Spektren sowie durch dünnenschichtchromatographischen Vergleich mit authentischem Material gesichert. Eine Trennung der Produkte ist außer durch Destillation durch Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform-Methanol-Ammoniak (85:15:2) möglich.

Tryptamin

23,4 g (0,2 mol) Indol werden auf 70 °C erhitzt und innerhalb 20 min unter Rühren mit 26,3 g (0,2 mol) (3) versetzt; nach

weiteren 10 min ist die Reaktion beendet, das Gemisch erstarrt. Durch Zugabe von 33,6 g (0,6 mol) KOH in 50 ml Wasser werden die Basen freigesetzt. Man extrahiert das Gemisch 20 Std. mit Benzol. Fraktionierende Destillation liefert 12,9 g (40,3 %) Tryptamin ($K_p = 143\text{--}146^\circ\text{C}/0,75$ Torr, $F_p = 118^\circ\text{C}$, Hydrochlorid: $F_p = 251\text{--}253^\circ\text{C}$) neben 1,3 g (4 %) 1-(2-Aminoäthyl)indol (6) [$K_p = 125\text{--}126^\circ\text{C}/0,75$ Torr, $n_D^{20} = 1,6092$; IR: 3370 cm^{-1} (νNH_2); UV (Äthanol) $\lambda = 219\text{ nm}$ ($\epsilon = 28900$), 273 (5080), 280 (5130), 292 (4100); $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 9,25$ (s); NH_2 : $\tau = 7,25$ (t); CH_2-NH_2 : $\tau = 6,15$ (t); CH_2-N (Indol): $\tau = 3,50$ (d); Indol- β -H: $\tau = 2,95$ (d); Indol- α -H: $\tau = 2,85\text{--}2,50$ (m); Hydrochlorid: $F_p = 213\text{--}214^\circ\text{C}$ (Zers.); Monopikrat (gelb): $F_p = 211$ bis 212°C ; Dipikrat (rot) $F_p = 160\text{--}162^\circ\text{C}$].

2-Methyltryptamin

20,0 g (0,15 mol) (3) ergeben nach Eintragen in 20,0 g (0,15 mol) (2) bei 110°C , Freisetzen mit 25,2 g (0,45 mol) KOH in 50 ml Wasser, 10-stünd. Extraktion mit Benzol und Destillation 23,3 g (87 %) 2-Methyltryptamin (4) vom $K_p = 155^\circ\text{C}/0,05$ Torr, $F_p = 107^\circ\text{C}$, Pikrat: $F_p = 218^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 19. Dezember 1966 [Z 404]

[*] Prof. Dr. E. Pfeil und Dr. U. Harder
Chemisches Institut der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

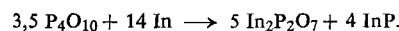
[1] U. Harder, E. Pfeil u. K. F. Zenner, Chem. Ber. 97, 510 (1964).

Synthese von Indiumphosphid aus Indium und Phosphorpentoxid

Von M. Kuisl [*]

Indiumphosphid besitzt als $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Verbindung Interesse als Halbleitermaterial^[1]. Die erstmalige Darstellung gelang Iandelli^[2] durch 350- bis 400-stündige Reaktion der Elemente im verschlossenen Rohr bei 700°C . Wir haben gefunden, daß Phosphorpentoxid in wesentlich kürzerer Zeit mit Indium zu Indiumphosphid reagiert.

Die Reaktion verläuft bei 850°C innerhalb 8 Stunden nach der Gleichung



Indiumspäne und Phosphorpentoxid werden unter Feuchtigkeitsausschluß in eine Quarzampulle eingewogen und vermischt, die Ampulle abgeschmolzen und erhitzt. Die Produkte können durch Sublimation des InP oberhalb 650°C im Hochvakuum getrennt werden. Bei nicht-stöchiometrischem Verhältnis der Ausgangsstoffen erhält man keine weiteren Indium-Phosphat-Verbindungen. Setzt man mehr Metall zu, so bleibt der Überschuß auch nach 100 Stunden unangegriffen. Ist zuviel P_4O_{10} vorhanden, so entsteht Phosphor, der sich als gelber bis roter Beschlag an den Ampullenwänden absetzt und sich beim Öffnen der Ampulle entzünden kann. Um reines InP zu erhalten, wird man daher von einem Überschuß an Indium ausgehen, da Indium bei 650°C noch keinen merklichen Dampfdruck aufweist, während Phosphor bei dieser Temperatur ins Sublimat gelangen kann.

Charakterisiert wurde InP durch Debye-Scherrer-Diagramme. $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht in Form weißer Kristalle, die sich in Säuren langsam unter Gasentwicklung lösen. Für das Vorliegen eines P_2O_7 -Anions spricht neben der Elementaranalyse das IR-Spektrum. Lage und Intensität der IR-Banden stimmen bis auf 20 bis 30 cm^{-1} mit denen von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ^[3] überein. In der Formel $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ist das Indium formal zweiwertig, analog zu In_2Br_4 und Ga_2Cl_4 kann man aber die Zusammensetzung $\text{In}^{\text{II}}\text{In}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ annehmen. ESR-Messungen^[4] scheinen das zu bestätigen.

Eingegangen am 13. Dezember, ergänzt am 23. Dezember 1966 [Z 400]

[*] Dr. M. Kuisl
Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft
AEG-Telefunken, Forschungsinstitut
79 Ulm, Postfach 627

[1] H. Welker, Z. Naturforsch. 7a, 744 (1952); 8a, 248 (1953).

[2] A. Iandelli, Gazz. chim. ital. 71, 58 (1941).

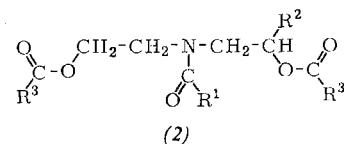
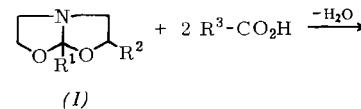
[3] W. Bues u. H. W. Gehrke, Z. anorg. allg. Chem. 288, 291 (1956).

[4] Für die Messung und Diskussion der ESR-Spektren danke ich Prof. H. Ch. Wolf und Dr. D. Schmid, Technische Hochschule Stuttgart.

Reaktion bicyclischer Amidacetale mit Carbonsäuren und Carbonsäureanhydriden

Von R. Feinauer [*]

Kürzlich berichteten Brechbühler et al.^[1] über eine neue Veresterungsmethode durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Acetalen des N,N -Dimethylformamids. Die aus Epoxiden und Δ^2 -Oxazolinen neuerdings gut zugänglichen bicyclischen Amidacetale (1)^[2] reagieren mit Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden analog unter Bildung von Esteramiden (2) des Diäthanolamins.

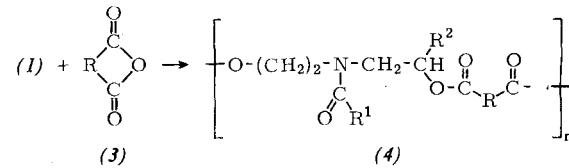


Man erhitzt die Komponenten unter Anwendung eines 5-fachen Überschusses an Carbonsäure oder Anhydrid ohne Lösungsmittel 2 Std. auf 120°C und isoliert die Esteramide durch Destillation. Die Produkte sind zähflüssige Öle, deren Strukturen sich aus Elementaranalysen, Molekulargewichtsbestimmungen und den IR-Spektren ergeben.

R^1	R^2	R^3	(2), Ausb. (%)	(2), K_p ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$)	(2), n_D^{20}
$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{H}$	60	198/0,4	1,5152
$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	95 [a]	177/0,1	1,5052
$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	66	179/0,1	1,5038
$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	$-\text{H}$	92	228–230/1,7	1,5159
$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	92 [a]	205/0,3	1,5052
$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	84	207/0,1	1,5055
$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	82	245/1	1,5450

[a] Bei Verwendung von Essigsäureanhydrid

Erwärmst man äquimolare Mengen der bicyclischen Amidacetale (1) mit Dicarbonsäureanhydriden (3) 2 Std. unter Röhren und Überleiten von trockenem Stickstoff auf 120 bis 140°C , so erhält man in einer rasch und ohne Katalysator ablaufenden Polyadditionsreaktion lineare Polyesteramide der Struktur (4). Sie werden zur Reinigung aus Chloroform/Äther (1:10 v/v) umgefällt. Ihre Struktur ergibt sich aus Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und IR-Spektren.



Verwendet man an Stelle der Dicarbonsäureanhydride (3) Dicarbonsäuren, so erhält man niedermolekulare Kondensate der Struktur (4). Bei Temperaturerhöhung oder Ver-