

Mol.-Gew. (durch Gefrierpunkts-Erniedrigung und osmometrisch in Wasser): 480 (ber. 488).

Beim Abbau des dimeren Uridins (2) mit konzentrierter Salzsäure [80 mg (0,16 mmol) in 10 ml konz. HCl, 4 Std. unter Rückfluß] erhielten wir durch dünnschichtchromatographische Trennung Uridin und Uracil (Spaltung des Cyclobutanrings von (2)) sowie das in seiner Struktur gesicherte^[4] dimere Uracil (3) [identifiziert durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel (n-Propanol/Wasser = 7:3 v/v, R_F = 0,47; n-Butanol/Wasser (gesättigt), R_F = 0,18) sowie IR-spektroskopischen Vergleich mit einer durch UV-Bestrahlung von Uracil dargestellten Probe von (3)].

Da (3) unter den angewendeten Bedingungen nicht verändert wird (wie durch 4-stdg. Kochen in konz. HCl sichergestellt wurde), kommt dem dimeren Uridin Struktur (2) zu.

Entgegen der Erwartung führt die Dimerisation des Uridins in der Eis-Matrix also zu einem Dimeren^[5], bei dem die Zucker-Reste zueinander orientiert sind.

Eingegangen am 13. Januar 1967 [Z 415]

[*] Prof. Dr. E. Fahr, cand. chem. G. Fürst, Dr. G. Dörhöfer und cand. rer. nat. H. Popp
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] VIII. Mittlg. über „Einwirkung von Strahlung auf Nukleinsäure-Bestandteile“; VII. Mittlg.: [4].

[2] Vgl. A. Wacker, D. Weinblum, L. Träger u. Z. H. Moustafa, J. molecular Biol. 3, 790 (1961).

[3] Eine 10^{-2} M wäßrige Lösung wurde in 1 bis 2 mm starker Schicht eingefroren; Bestrahlungsdauer: 30 min bei ca. 5 cm Abstand vom Brenner.

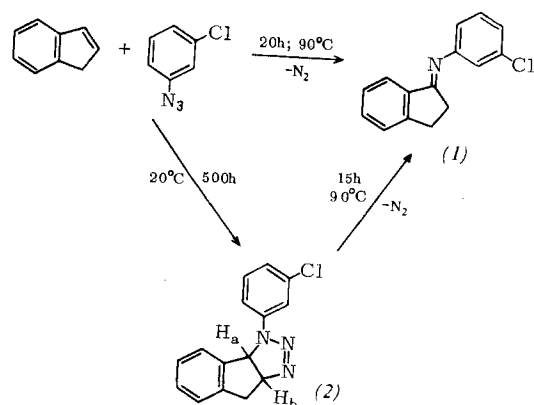
[4] G. Dörhöfer u. E. Fahr, Tetrahedron Letters 1966, 4511; dort weitere Literaturhinweise.

[5] Möglich sind vier isomere Dimere; siehe dazu D. L. Wulff u. G. Fraenkel, Biochim. biophysica Acta 51, 332 (1961).

Synthese und Reaktionen des 3-Chlor-N-(1-indanylidene)anilins

Von J. Jaz und A. Gerbaux^[*]

Durch Cycloaddition substituierter Phenylazide an Inden erhielten wir verschiedene Derivate des N-(1-Indanylidene)anilins^[1]. Als erstes *m*-phenylsubstituiertes Derivat gewannen wir das 3-Chlor-N-(1-indanylidene)anilin (1)^[2] durch 20-stdg. Erhitzen eines äquimolaren Gemisches von *m*-Chlorphenylazid^[3] und Inden, Hochvakuumdestillation nach Abklingen der Gasentwicklung und Umkristallisation aus Äther (Ausb. 60%; Fp = 50–52 °C).

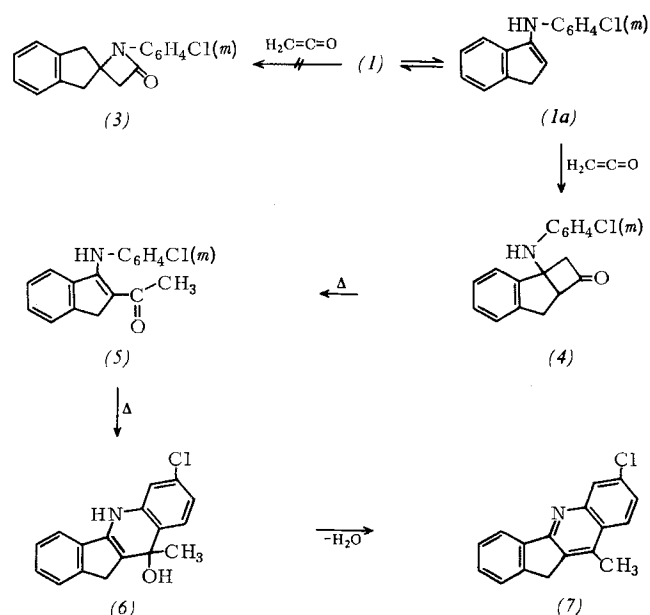


Läßt man das Reaktionsgemisch jedoch drei Wochen bei Raumtemperatur stehen, so isoliert man in 40-proz. Ausbeute eine Substanz (2) (Fp = 124–125 °C; Zers. unter Gasentwicklung), deren IR-Spektrum die für Triazoline charakteristische Bande zwischen 940 und 1000 cm^{-1} (in CCl_4) zeigt.

Das ^1H -NMR-Spektrum (TMS/CDCl_3) weist ein Methylen-Dublett bei τ = 6,45 (J = 5 Hz), die Signale der angularen Wasserstoffatome H_a und H_b bei τ = 4,67 (J = 9 Hz) und ein den aromatischen Protonen zuzuschreibendes Bandensystem mit dem Schwerpunkt bei τ = 2,75 auf. (2) ist daher das 1-(*m*-Chlorphenyl)-indano[1,2-*d'*]- Δ^2 -1,2,3-triazolin. Es erfolgte *cis*-Addition, wie der nach der Karplus-Gleichung^[4] für die Protonen H_a und H_b berechnete Dieder-Winkel von 20° beweist.

Bei 15-stdg. Erwärmen von (2) auf 90 °C tritt unter heftiger Gasentwicklung thermische Zersetzung zu (1) ein (Ausb. 82%). Die Struktur von (1) wurde durch IR-Spektrum (CCl_4 ; Iminbande bei 1600 cm^{-1}), Elementaranalyse und chemische Reaktionen gesichert: Saure Hydrolyse liefert neben *m*-Chloranilin das 1-Indanon (Ausb. 20%, Fp = 39–40,5 °C), welches durch IR-Spektrum (CCl_4 ; Carbonylbande bei 1720 cm^{-1}), UV-Spektrum [in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ λ_{max} = 244 nm (ϵ = 10550), 286 nm (2650), 292 nm (2550)^[5]], ^1H -NMR-Spektrum (TMS/CDCl_3 ; Methylen-Triplets bei τ = 7,37 und 6,88; kompliziertes Bandensystem mit Schwerpunkt bei τ = 2,53, vier aromatischen Protonen entsprechend) sowie sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon (Fp = 259–260 °C) identifiziert wurde.

Beim Einleiten von Keten in geschmolzenes (1) entstand kein Spirolactam (3)^[6,7] und kein tricyclisches Cyclobutanon (4), sondern ein kristallines Produkt $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NCl}$ (Ausb. 75%, Fp = 138–138,5 °C), welches auf Grund seines IR-, UV- und



^1H -NMR-Spektrums die Struktur eines 9-Chlor-6-methylindeno[3,2-*b'*]chinolins (7) besitzen muß [IR(CCl_4): Methyl-Banden bei 1390 und 2980 cm^{-1} ; UV: in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ λ_{max} = 210 nm (ϵ = 20600), 256 nm (9000), 366 nm (15500); ^1H -NMR (TMS/CDCl_3): 7 aromatische Protonen mit Schwerpunkt bei τ = 2,60; 2 Methylenprotonen bei τ = 6,3; Methylprotonen bei τ = 7,8].

Die Bildung von (7) wird verständlich, wenn man annimmt, daß die Enaminform (1a) mit Keten zu (4) reagiert, welches nach *Opitz*^[8] thermolabil ist und Ringöffnung und Acetylierung zu (5) erleidet. Bei der Reaktionstemperatur (Schmelze!) reagiert (5) unter intramolekularer Addition und Cyclisierung zu (6), welches zu (7) aromatisiert. Die Stellung des Chloratoms folgt aus dem ^1H -NMR-Spektrum und aus Betrachtungen an Molekülmodellen, wonach es in 4-Stellung die Cyclisierung sterisch behindern würde.

Die thermische Zersetzung von (2) liefert ausschließlich (1), während für die *p*-substituierten Analoga von (1) die Bildung von Aziridinen nachgewiesen worden ist^[9]. Für *p*-substituierte Phenylazide konnten – mit Ausnahme des *p*-Nitroderi-

vates – auch 2:1-Addukte an Inden isoliert und charakterisiert werden.

Eingegangen am 4. Januar 1967 [Z 411]

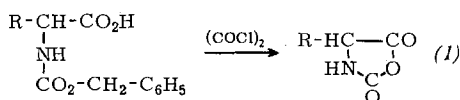
[*] Prof. Dr. J. Jaz
Expert UNESCO
Maison des Nations Unies
19. Avenue Claude Debussy
Alger (Algérie)
Lic. Sci. A. Gerbaux
Laboratorium für Allgemeine und Organische Chemie
der Universität Löwen
48, Overstraat, Veltem-Louvain (Belgique)

- [1] J. Jaz, E. Draguet de Hault u. R. Navette, *Tetrahedron Letters* 1965, 2751.
[2] A. Gerbaux, Lizentiatsarbeit, Universität Löwen, 1966.
[3] E. Noelting u. O. Michel, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 86 (1893).
[4] M. Karplus, *J. chem. Physics* 30, 11 (1959).
[5] J. D. Hedden u. W. G. Brown, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 3744 (1953).
[6] H. Staudinger, *Liebigs Ann. Chem.* 356, 51 (1908); 384, 38 (1935).
[7] R. Pflieger u. A. Jäger, *Chem. Ber.* 90, 2460 (1957).
[8] G. Opitz, M. Klumman u. F. Zimmermann, *Angew. Chem.* 74, 32 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 51 (1962).
[9] J. Jaz u. E. Draguet de Hault, *Tetrahedron* 22 (1966), im Druck; E. Draguet de Hault, Dissertation, Universität Löwen, 1966.

Synthese von *N*-Carboxyaminosäure-anhydriden

Von D. Konopińska und I. Z. Siemion[*]

N-Carboxyaminosäure-anhydride (1) sind Ausgangsstoffe für die Synthese von Polypeptiden. Wir fanden ein neues Verfahren zur Synthese dieser Anhydride durch Umsetzung von *N*-Benzyloxycarbonylaminosäuren mit Oxalylchlorid. Dabei entsteht zunächst das Säurechlorid^[1], das dann zum inneren *N*-Carboxyaminosäure-anhydrid reagiert.



1 mmol *N*-Benzyloxycarbonylaminosäure wird mit 2 mmol Oxalylchlorid 2 bis 3 min in 1,5 bis 2,5 ml siedendem Benzol gehalten. Nach kurzem Stehen im Kühlschrank kristallisiert das Aminosäureanhydrid aus. Eine Ausnahme macht das Derivat des Leucins, das erst nach Zusatz von Petroläther kristallisiert.

Aminosäure	Anhydrid (1)		
	Ausb. (%)	Fp (°C) gef.	Fp (°C) Lit.
D,L-Phenylalanin	92	124–125	125–126 [2]
L-S-Benzylcystein	74	102–104	105–106 [3]
D,L-Alanin	69,9	44–46	44–45 [2]
D,L-Valin	71	78–79	77–79 [2]
L-Leucin	65	71–73	76–77 [4]

Längeres Erhitzen der Komponenten führt zur Bildung polymerer Produkte. Aus *N*-Benzyloxycarbonylglycin entsteht bereits bei 2 bis 3 min dauerndem Erhitzen mit Oxalylchlorid ein Produkt, das keinen scharfen Schmelzpunkt hat und wesentlich mehr Stickstoff enthält, als man für das Anhydrid (1) berechnet.

Eingegangen am 19. Dezember 1966 [Z 408]

[*] Dr. D. Konopińska und Dr. I. Z. Siemion
Akademia Medyczna, Zakład Chemii Fizjologicznej
ul. Chalubińskiego 10, Wrocław (Polen)

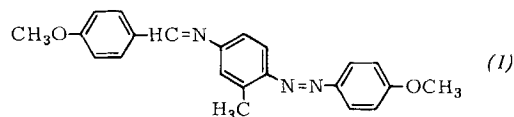
- [1] R. Adams u. L. H. Ulrich, *J. Amer. chem. Soc.* 42, 599 (1920).
[2] Dor Ben-Ishai u. E. Katchalski, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 3688 (1952).
[3] J. Rudinger u. F. Šorm, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* 16, 214 (1951).
[4] D. Coleman, *J. chem. Soc. (London)* 1950, 3222.

Azokupplung mit Schiffchen Basen. — Ein neuer Weg zur Synthese von Naphthimidazol-Derivaten

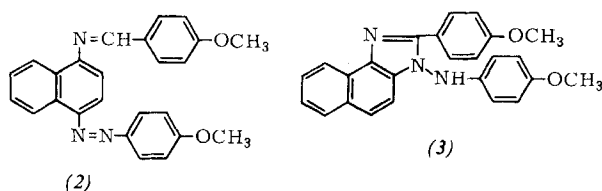
Von A. Messmer und O. Szimán[*]

Wir fanden, daß Arendiazonium-fluoroborate in dipolaren, unprotonierbaren Lösungsmitteln (Nitromethan, Nitrobenzol, Acetonitril) mit aromatischen Aminen und überraschenderweise auch mit Schiffchen Basen aus aromatischen Aminen und aromatischen Aldehyden unter Azokupplung reagieren, während die Reaktion mit Phenolen nicht eintritt. Bei Zugabe von Äther zum Reaktionsgemisch fallen die tief-farbigsten Hydrogenfluoroborate der Aminoazoverbindungen aus. Steht die Azogruppe in *p*-Stellung zur Aminogruppe, so erhält man mit Pyridin aus dem Salz die freie Base. Steht die Azogruppe dagegen in *o*-Stellung zur Aminogruppe, so bilden die Salze bei Zusatz von Pyridin unter Ringschluß kondensierte Imidazol-Derivate.

N-Anisyliden-*m*-toluidin reagiert in Nitromethan oder Acetonitril mit *p*-Methoxybenzoldiazonium-fluoroborat mit 67 % Ausbeute zum braunroten, kristallinen Hydrogenfluoroborat des *N*-Anisyliden-4-(*p*-methoxyphenylazo)-3-methylanilins, Fp = 239 °C, das durch Pyridin quantitativ in die rote freie Base (1), Fp = 108 °C, übergeführt wird. Die gleiche Substanz entsteht aus 4-Amino-4'-methoxy-2-methylazobenzol und Anisaldehyd, womit ihre Struktur bewiesen ist.



N-Anisyliden- α -naphthylamin ergibt mit *p*-Methoxybenzoldiazonium-fluoroborat in Nitromethan ein dunkelblaues Gemisch, aus dem bei Zusatz von Pyridin rote und weiße Kristalle ausfallen, die durch Umkristallisieren aus Äthanol getrennt werden können. Die roten Kristalle sind 4-(*p*-Aminophenylazo)-*N*-anisyliden-1-naphthylamin (2), Fp = 167 °C,



Ausbeute 23 %, die weißen Kristalle sind *N*,2-Bis-(*p*-methoxyphenyl)naphtho[1,2-*d*]imidazol-3-ylamin (3), Fp = 195 °C, Ausbeute 30 %.

N-Anisyliden- β -naphthylamin (4), R = *p*-CH₃O-C₆H₄, kann mit *p*-Methoxybenzoldiazonium-fluoroborat nur in *o*-Stellung kuppeln. Hier bildet sich beim Zusammengeben äquivalenter Mengen der Ausgangsstoffe in Acetonitril bei Raumtemperatur innerhalb 30 min eine blaue Färbung. Nach Zugabe von Äther fällt das Hydrogenfluoroborat des *N*-Anisyliden- α -(*p*-methoxyphenylazo)- β -naphthylamins (5), R = R' = *p*-CH₃O-C₆H₄, in Form tiefblauer Kristalle aus. Mit Pyridin bildet sich daraus das weiße kristalline *N*,2-Bis-(*p*-methoxyphenyl)naphtho[1,2-*d*]imidazol-1-ylamin (6), R = R' = *p*-CH₃O-C₆H₄.

Die Azokupplung aromatischer Amine in Nitrobenzol bei 20,0 \pm 0,1 °C ist eine Reaktion dritter Ordnung: $v = k[\text{Diaz.}][\text{Amin}]^2$ (Messung des unverbrauchten Diazoniumsalzes).