

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

Eingegangen am 4. Januar 1967 [Z 411]

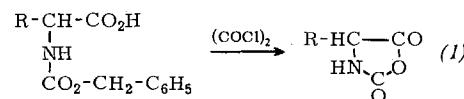
[*] Prof. Dr. J. Jaz
Expert UNESCO
Maison des Nations Unies
19. Avenue Claude Debussy
Alger (Algérie)
Lic. Sci. A. Gerbaux
Laboratorium für Allgemeine und Organische Chemie
der Universität Löwen
48, Overstraat, Veltem-Louvain (Belgique)

- [1] J. Jaz, E. Draguez de Hault u. R. Navette, Tetrahedron Letters 1965, 2751.
 [2] A. Gerbaux, Lizentiatsarbeit, Universität Löwen, 1966.
 [3] E. Noelting u. O. Michel, Ber. dtsch. 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. Pfleger 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. Draguez de Hault, Tetrahedron 22 (1966), im Druck; E. Draguez 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-Benzylloxycarbonylaminosäuren mit Oxalylchlorid. Dabei entsteht zunächst das Säurechlorid [1], das dann zum inneren N-Carboxyaminosäure-anhydrid reagiert.



1 mmol N-Benzylloxycarbonylaminosäure 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-Benzylloxycarbonylglycin 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).

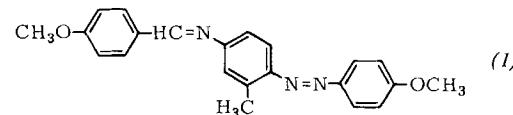
[4] D. Coleman, J. chem. Soc. (London) 1950, 3222.

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

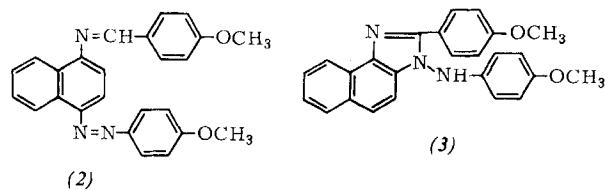
Von A. Messmer und O. Szimán [*]

Wir fanden, daß Arendiazonium-fluoroborate in dipolaren, unprotonierbaren Lösungsmitteln (Nitromethan, Nitrobenzol, Acetonitril) mit aromatischen Aminen und überraschenderweise auch mit Schiffschen 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-farbigen 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.



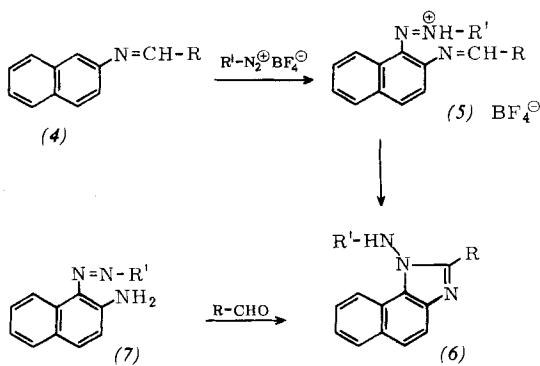
N-Anisyliden- α -naphthylamin ergibt mit *p*-Methoxybenzoldiazonium-fluoroborat in Nitromethan ein dunkelblaues Gemisch, aus dem bei Zusatz von Pyridin rote und weiße Kristalle ausfallen, die durch Umkristallisieren aus Äthanol getrennt werden können. Die roten Kristalle sind 4-(*p*-Amino-phenylazo)-*N*-anisyliden-1-naphthylamin (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 Zusammengesetzen 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 ± 0,1 °C ist eine Reaktion dritter Ordnung: v = k · [Diaz.] · [Amin]² (Messung des unverbrauchten Diazoniumsalzes).



R	R'	(5)		(6)	
		Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)
<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	168	70	177	80 [b]
	C ₆ H ₅	165	81	185	88
<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	175	72	199	62
	<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄ -	[a]		249	95
<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄ -	[a]		304	99

[a] Ohne Isolierung weiterverarbeitet.

[b] Das gleiche Produkt erhält man aus (7) und Anisaldehyd [1], wodurch die Struktur von (6) bewiesen ist.

Die Azokupplung der Schiffsschen Basen zeigt nach anfänglich langsamem Verlauf eine autokatalytische Beschleunigung. Offenbar wird bei der Kupplung mit Aminen das Proton vom σ -Komplex durch das Amin abgelöst, während bei der Kupplung mit den weniger basischen Schiffsschen Basen hierzu das Produkt benötigt wird.

Die Schiffsschen Basen reagieren nur in Konzentrationen oberhalb 10^{-2} mol/l. Schiffssche Basen von Ketonen reagieren überhaupt nicht.

Ein eingegangen am 2. Januar 1967 [Z 412]

[*] Dr. A. Messmer und Dipl.-Chem. O. Szimán
Zentralforschungsinstitut für Chemie
der Ungarischen Akademie der Wissenschaften
Pustaszeri út 57/69, Budapest, II (Ungarn)

[1] O. Fischer, J. prakt. Chem. 104, 102 (1922); 107, 16 (1924).

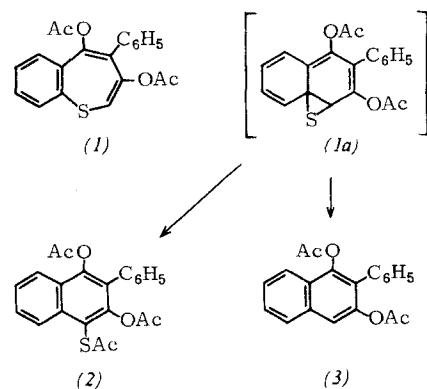
Umlagerungen von Derivaten des Benzo[b]-thiepins und Benzo[b]thiepin-1,1-dioxids

Von H. Hofmann und H. Westernacher [*]

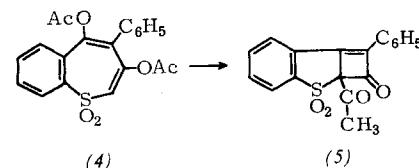
Thiepine enthalten ein cyclisches 8π -Elektronensystem und lassen daher wie die Oxepine Umlagerungsreaktionen zu stabileren Ringsystemen erwarten. So entstand beim 6-stündigen Erhitzen von 3,5-Diacetoxy-4-phenyl-benzo[b]thiepin (1) [1] mit Natriumacetat in Acetanhydrid unter Rückfluß das 1,3-Diacetoxy-4-acetylthio-2-phenylnaphthalin (2), Fp = 175–176 °C (aus Methanol; Ausb. 53 %).

Die Umlagerung ist somit der an Benzo[b]oxepin-Derivaten beobachteten analog [2]. Die Struktur (2) wird bewiesen durch Elementaranalyse, IR-Spektrum (in KBr; $\nu_{C=O} = 1764$ cm⁻¹; aromat. Acetat; $\nu_{C=O} = 1710$ cm⁻¹; aromat. Thioacetat), NMR-Spektrum (in CDCl₃; $\tau = 8,15$ und 8,03: je 3 H der beiden Acetatgruppen; $\tau = 7,65$: 3 H der Thioacetatgruppe), sowie Oxidation (O₂ in wäßrigem KOH) zum 2-Hydroxy-3-phenyl-1,4-naphthochinon [3]. Dagegen lieferte die Behandlung von (1) mit Acetanhydrid in Pyridin (15 min bei 60 bis 70 °C) in 66-proz. Ausbeute ein schwefelfreies Produkt, welches durch IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt als 1,3-Diacetoxy-2-phenylnaphthalin [4] identifiziert wurde. Wir nehmen an, daß bei beiden Umsetzungen zuerst ein zu (1) valenztautomeres, bisher nicht gefäßtes Episulfid (1a) entsteht.

Die gleichen Reaktionsprodukte (2) und (3) werden erhalten, wenn man an Stelle von (1) 4-Phenyl-2,3,4,5-tetrahydrobenzo[b]thiepin-3,5-dion [1] oder 5-Acetoxy-4-phenyl-2,3-dihydro-benzo[b]thiepin-3-on [1] einsetzt.



Ein völlig anderes Resultat lieferte der Versuch zur Umlagerung von 3,5-Diacetoxy-4-phenyl-benzo[b]thiepin-1,1-dioxid (4) [1] durch 4-stündiges Erhitzen mit Natriumacetat in Acetanhydrid unter Rückfluß. An Stelle von (3) entstand 2a-Acetyl-1-phenyl-2,2a-dihydro-cyclobutadieno[1,2-b]thiophen-2-on-3,3-dioxid (5), Fp = 212–215 °C (aus Methanol; Ausb. 65 %). Wir vermuten, daß hier kein Formel (1a) entsprechendes Episulfid entstanden ist, sondern zuerst unter Ringverengung 1 mol Essigsäure eliminiert wurde, woraufhin durch *O*-Acyl \rightarrow *C*-Acyl-Wanderung Verbindung (5) entstanden sein kann.



Struktur (5) wird bewiesen durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR-Spektrum (in KBr; $\nu_{C=O} = 1733$ cm⁻¹ für beide Carbonylgruppen; $\nu_{C=C} = 1652$ cm⁻¹; $\nu_{S=O} = 1313$ u. 1160 cm⁻¹), NMR-Spektrum (in CDCl₃; neben den Signalen der 9 aromatischen H-Atome nur noch ein Signal für 3 H-Atome bei $\tau = 7,3$), sowie durch Abbau zum bekannten 2,3-Dihydrothionaphthen-3-on-1,1-dioxid [5] [**].

Ein eingegangen am 18. Januar 1967 [Z 422]

[*] Priv.-Doz. Dr. Hans Hofmann und
Dipl.-Chem. H. Westernacher
Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

[**] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

[1] H. Hofmann u. H. Westernacher, Angew. Chem. 78, 980 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 958 (1966).

[2] H. Hofmann, Angew. Chem. 77, 864 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 872 (1965).

[3] J. Volhard, Liebigs Ann. Chem. 296, 17 (1897).

[4] J. Volhard, Liebigs Ann. Chem. 296, 1 (1897).

[5] F. Arndt, A. Kirsch u. P. Nachtwey, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1081 (1926).

Diazocarbonsäure-äthylester aus Silber-diazoessigsäure-äthylester und Alkylhalogenid

Von U. Schöllkopf und N. Rieber [*]

Diazoessigester kommt in der präparativen organischen Chemie beträchtliche Bedeutung zu [1]. Erstaunlicherweise sind von den höheren Diazocarbonsäure-estern nur einzelne Vertreter bekannt. Das dürfte damit zusammenhängen, daß die Synthese auf konventionellem Weg, d.h. über die α -Aminocarbonsäure-ester umständlich ist oder schlechte Ausbeuten liefert.

Wir haben nun gefunden, daß man durch Umsetzung von Silber-diazoessigsäure-äthylester (2) mit S_N1-aktiven Alkyl-