

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

Eingegangen am 4. Januar 1967 [Z 411]

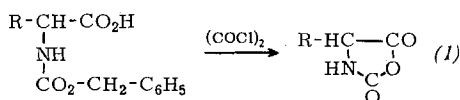
[\*] Prof. Dr. J. Jaz  
Expert UNESCO  
Maison des Nations Unies  
19. Avenue Claude Debussy  
Alger (Algérie)  
Lic. Sci. A. Gerbaux  
Laboratorium für Allgemeine und Organische Chemie  
der Universität Löwen  
48, Overstraat, Veltem-Louvain (Belgique)

- [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<sup>[1]</sup>, 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)

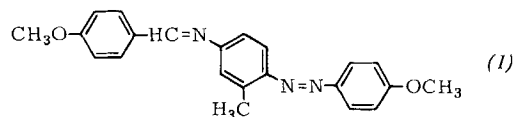
- [1] R. Adams u. L. H. Ulrich, *J. Amer. chem. Soc.* 42, 599 (1920).  
[2] Dor Ben-Ishai u. E. Katchalski, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 3688 (1952).  
[3] J. Rudinger u. F. Šorm, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* 16, 214 (1951).  
[4] D. Coleman, *J. chem. Soc. (London)* 1950, 3222.

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

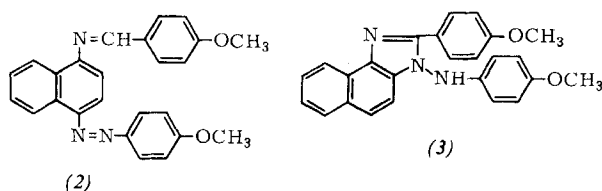
Von A. Messmer und O. Szimán[\*]

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- $\alpha$ -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- $\beta$ -naphthylamin (4), R = *p*-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 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- $\alpha$ -(*p*-methoxyphenylazo)- $\beta$ -naphthylamins (5), R = R' = *p*-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 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*-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

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