

[3] I. A. Peterson, D. Basu u. M. J. Coon, J. biol. Chemistry 241, 5162 (1966).

[4] I. Chouteau, E. Azoulay u. I. C. Senez, Nature (London) 194, 576 (1962).

[5] 100 ml Hexadecan purum (Olefingehalt ca. 0,001 %; Fa. Fluka, Buchs, Schweiz) werden mit 100 ml einer 1-proz. methanolischen Hg(II)-acetat-Lösung 15 Std. bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach dem Abtrennen der methanolischen Phase wird die Hexadecanphase mit Wasser gewaschen, auf eine Kieselgel-Säule (4 cm Durchmesser, 20 cm Länge) gebracht und mit 500 ml Petroläther (Kp = 40 bis 60 °C) eluiert. Das Eluat wird im Vakuum von Petroläther befreit. Der Rückstand besteht aus Hexadecan, das weniger als 0,0001 % Alken enthält, wie der chromatographische Nachweis des Hg-Adduktes mit Diphenylcarbazon [6] ergibt.

[5a] Zusammensetzung: 1 l Leitungswasser enthält 2 g NH₄NO₃, 1 g KH₂PO₄, 2 g K₂HPO₄, 2 g Na₂HPO₄·12 H₂O und 0,2 g MgSO₄·7 H₂O.

[6] K. Randerath: Dünnschichtchromatographie. Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 215.

[6a] Gewinnung: 20 g Bakterienfeuchtmasse bei -25 °C mit der X-Press (Fa. Biox, Schweden) aufgeschlossen, dreimal mit je 25 ml 0,1 M Phosphatpuffer (pH = 7,0) extrahiert und bei 20000 g (+4 °C, 20 min) zentrifugiert. Überstand = roher Enzymextrakt.

[7] I. C. Chatt, Chem. Reviews 48, 7 (1951); sowie in [6] S. 136.

2,4-Dimethylcarbonohydrazid

Von L. Raphaelian, H. Hooks und G. Ottmann[*]

Für die Herstellung von 1,5-disubstituierten Carbonohydraziden gibt es mehrere Methoden^[1]. Dagegen sind 2,4-Dialkyl- und 2,4-Diarylcarbonohydrazide offenbar noch unbekannt. Wir erhielten 2,4-Dimethylcarbonohydrazid (5) aus Methylhydrazin und Phosgen.

Die primäre Aminogruppe des Methylhydrazins wurde durch Überführung in das Benzyliden-Derivat (1) blockiert. Die Reaktion von (1) mit Phosgen führt je nach den Bedingungen zum 1,5-Bis(benzyliden)-2,4-dimethylcarbonohydrazid (2) oder zum 1-Benzyliden-2-methylchlorformohydrazid (3)^[2]. Verbindung (2) erhält man durch langsames Einleiten einer stöchiometrischen Menge Phosgen in eine Aufschlämmung von (1) oder dessen Hydrochlorid in Äther bei 25–35 °C. Verbindung (3) bildet sich mit 93 % Ausbeute, wenn das Phosgen schnell und in großem Überschuß bei 0–5 °C zugefügt wird. Aus (2) entsteht durch Transhydrazinolyse mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin oder durch Hydrolyse mit 25–37 % Salzsäure (5). Eine 20-prozentige Säure liefert neben (5) das 1-Benzyliden-2,4-dimethylcarbonohydrazid (4), Fp = 139,5–140,5 °C [Mengenverhältnis (5):(4) = 1:1,5].

1-Benzyliden-2-methylchlorformohydrazid (3), das aus Äthanol umkristallisiert werden kann, reagiert leicht mit Methyl-

hydrazin unter Bildung eines öligen Gemisches. Die Hydrolyse dieses Produktes führte mit 23 % Ausbeute zur reinen Verbindung (5).

Die Reaktion von Methylhydrazin mit Phosgen in Äther lieferte (5) in weniger als 2-proz. Ausbeute.

Versuche, (5) aus Diäthylcarbonat und Methylhydrazin herzustellen, gaben lediglich den Äthylester der Methylcarbaminsäure^[3].

Arbeitsvorschrift:

Phosgen (175 g) wird während 8 Std. in eine gerührte Aufschlämmung von 473 g Benzaldehyd-methylhydrazon in 6 Liter Äther bei 25–30 °C (Kühlung) eingeleitet. Nach 15- bis 18-stündigem Stehen bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abgetrennt und vom Hydrochlorid der Verbindung (1) durch Waschen mit Wasser befreit. Der wasserunlösliche Anteil wird getrocknet und aus Heptan umkristallisiert. Ausbeute: 465 g (89 %) 1,5-Bis(benzyliden)-2,4-dimethylcarbonohydrazid (2), Fp = 159–160 °C.

Ein Gemisch aus 226 g (2), 335 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 5 Liter Äthanol und 165 ml konz. Salzsäure wird 48–72 Std. zum Sieden erhitzt. Das Dinitrophenylhydrazon des Benzaldehyds wird abfiltriert, das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Wasser extrahiert. Die wäßrige Lösung wird neutralisiert, das Wasser verdampft und der trockene Rückstand aus Äther oder Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute: 55 g (60,5 %) reines 2,4-Dimethylcarbonohydrazid (5), Fp = 65 °C.

Eingegangen am 6. Februar 1967 [Z 448]

[*] Dr. L. Raphaelian, H. Hooks und Dr. G. Ottmann

Olin Mathieson Chemical Corporation, Chemical Division
275 Winchester Ave., New Haven, Conn. 06504 (USA)

[1] M. Freund u. F. Kuh, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 2831 (1890); S. Skinner u. S. Ruhemann, J. chem. Soc. (London) 1888, 551; P. Cazeneuve u. Moreau, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 129, 1256 (1899); E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3746 (1911); E. P. Nesynov u. P. S. Pel'kis, Ž. obšč. Chim. 34, 2672 (1964); M. Mistry u. P. C. Guha, J. Indian chem. Soc. 7, 793 (1930).

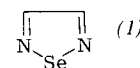
[2] Brit. Pat. 898419 (6. Juni 1962).

[3] C. Th. Pedersen, Acta chem. scand. 18, 2199 (1964).

1,2,5-Selenadiazol

Von L. M. Weinstock, P. Davis, D. M. Mulvey und
J. C. Schaeffer[*]

3,4-Dicyanselenadiazol^[1] und Derivate der 4-Amino-1,2,5-selenadiazol-3-carbonsäure^[2] sind bekannt. Uns gelang jetzt die Synthese der bisher unbekannten Grundverbindung (1).



1,2,5-Selenadiazol läßt sich in Analogie zur einstufigen Synthese des 1,2,5-Thiadiazols^[3] darstellen. Man läßt Äthylen-diamin-dihydrochlorid mit Selenmonochlorid (Mengenverhältnis 1:8) 1 Std. bei -20 °C und 6 Std. bei 0 °C reagieren und kann dann durch Wasserdampfdestillation 1,2,5-Selenadiazol mit 7 % Ausbeute abtrennen.

IR-Spektrum (flüssiger Film): 3030 (s), 1359 (st), 1230 (st), 1005 (m), 878 (st), 838 (st), 725 (st) cm⁻¹^[4].

Das 12-eV-Massenspektrum von (1) hat eine Spitze bei m/e = 134, die dem Molekülion des Selenadiazols, ¹²C₂H₂¹⁴N₂⁸⁰Se, entspricht. Die Intensitäten von vier Satellitenspitzen bei m/e = 136, 132, 131 und 130 entsprechen den Häufigkeiten der Isotope ⁸²Se, ⁷⁸Se, ⁷⁷Se und ⁷⁶Se. Im 70-eV-Massenspektrum sind HCNSe⁺, HCN⁺ und Se⁺ die Hauptfragmente, was den Verhältnissen beim 1,2,5-Thiadiazol^[5] entspricht.

