

Lösung in Pentan) so zu, daß die Tropfen direkt ins Reaktionsgemisch fielen. Dann tropfte man die Lösung von 2.35 g (0.04 mol) Aceton in 10 ml Tetrahydrofuran ein, ließ auf Raumtemperatur kommen und setzte 5.0 g (0.04 mol) Phenylmethanthiol zu. Man zog das Solvens im Vakuum ab, versetzte den Rückstand mit 25 ml Wasser, rührte 5 min, setzte 2.5 g (0.045 mol) Kaliumhydroxid zu und rührte ca. 15 min bis zur homogenen Lösung. Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen, gab 12 ml konz. Salzsäure zu und kühlte mit Eis. Nachdem die Kristallisation eingesetzt hatte, fügte man 30 ml Äther hinzu und rührte kurz nach. Nach 12 Std. (ca. -5 °C) waren 6.56 g (61 %) (4b) ausgefallen, $F_p = 157^{\circ}\text{C}$ (aus Äthanol/Wasser, 1 : 2).

N-Formyl-*S*-benzyl- β -phenyl-cystein (4e)

Zur Suspension von 5.6 g (0.04 mol) 80-proz. Kalium-tert.-butanolat (tert.-Butanol als Kristallsolvens!) in 30 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei ca. 15 °C unter kräftigem Rühren die Lösung von 4.52 g (0.04 mol) Isocyanessigsäure-äthylester und 4.26 g (0.04 mol) Benzaldehyd in 10 ml Tetrahydrofuran. Nach 15 min fügte man 5.0 g (0.04 mol) Phenylmethanthiol zu und verfuhr wie oben beschrieben. Man erhielt 8.9 g (70%) (4e) (Diastereomerengemisch). Umkristallisierten aus Äthanol führte zu einem Diastereomeren vom Fp = 170 °C.

Eingegangen am 7. Januar 1970 [Z 144]

[*] Prof. Dr. U. Schölkopf und Dipl.-Chem. D. Hoppe
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] Synthesen mit α -metallierten Isocyaniden, 4. Mitteilung.—
3. Mitteilung: [4].

[2] Vgl. Th. Wieland, R. Müller, E. Niemann, L. Birkofser, A. Schöberl, A. Wagner u. H. Söll in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Bd. 11/2, Thieme, Stuttgart 1958, S. 269, dort bes. S. 452 ff.

[3] Siehe z. B. für Penicillamin H. T. Clarke, J. R. Johnson u. R. Robinson: The Chemistry of Penicillin. Princeton University Press, Princeton 1949, S. 455 ff.

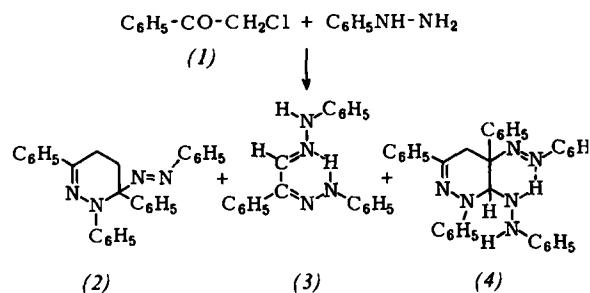
[4] Vgl. U. Schölkopf, F. Gerhart u. R. Schröder, Angew. Chem. 81, 701 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 672 (1969).

[5] I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer u. K. Offermann, Angew. Chem. 77, 492 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 472 (1965).

Osazonbildung aus α -Halogenketonen. Eine neuartige 1,4-Cycloaddition

Von William C. Stickler und William C. Hoffman^[*]

Aus α -Halogenketonen und Phenylhydrazin entstehen erfahrungsgemäß^[1] Bis-phenylhydrazone (Osazone). Hess^[2] erhielt aus Phenacylchlorid (1) und Phenylhydrazin in kalter alkoholischer Lösung aber weder das Phenylhydrazon noch

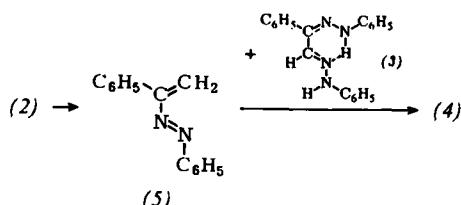


das Osazon, sondern kristallines 6-Benzolazo-1,3,6-triphenyl 1,4,5,6-tetrahydropyridazin (2)^[3] (aus Eisessig). Unsere Arbeitsgruppe^[4] konnte das aus (1) erwartete Osazon (3) sowie eine blaßgelbe, kristalline Verbindung isolieren.

Wir fanden jetzt durch dünnsschichtchromatographische Aufarbeitung der Reaktionsprodukte, daß aus Phenacylchlorid (1) (0.01 mol) und Phenylhydrazin (0.03 mol) in eissigsaurer Lösung (40 ml) rasch (2) entsteht, seine maximale Konzentration in ca. 30 min erreicht, innerhalb 1 Std. aber wieder bis auf einen konstanten, niedrigen Anteil verschwindet. Das Osazon (3) bildet sich langsamer und erreicht seine Maximalkonzentration nach ca. 24 Std. Ungefähr 30 min nach Reaktionsbeginn erscheint eine dritte, gelbe Substanz (4), $F_p = 194-196^\circ\text{C}$, die sich über mehrere Tage hinweg anreichert; sie ist mit der erwähnten blaßgelben Verbindung identisch.

Kernresonanz-Daten^[5], die wir bestätigen konnten, und IR-Spektren^[6] stützen die angegebene Geometrie des Osazons (3).

Die Struktur (4) leiteten wir ab aus: Molekulargewichtsbestimmungen (z. B. massenspektrometrisch: 522), Elementaranalysenwerten, dem IR-Spektrum [ähnlich wie das des Osazons (3): 3350 (N—H); breite schwache Bande um 3200 (N—H . . . N); 2930 und 2860 cm^{-1} (CH_2)], dem NMR-Spektrum [in CDCl_3 , $\delta = 13.03$ (1 N—H . . . N); 8.32 (C—H); 7.31 (25 aromat. H + 1 N—H (bei 7.53 ppm)/m); 5.14 ppm (CH_2); die N—H-Protonen verschwinden durch Behandlung mit D_2O] und dem UV-Spektrum [in Cyclohexan, $\lambda_{\text{max}} = 405 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 2.158$), charakteristisch für Alkan-azo-Verbindungen^[7]].



Nach *Curtin* und *Tristram*^[3] bildet sich (2) über ein Phenylhydrazon, welches durch 1,4-Eliminierung von HCl eine En-*azo*-Verbindung (5) gibt, die dann dimerisiert. Der letzte Schritt wird mit einer Diels-Alder-Reaktion verglichen. Wir erklären in diesem Sinne die Bildung von (4) als neuartige 1,4-Cycloaddition der (durch Retro-Diels-Alder-Reaktion aus (2) entstandenen) Verbindung (5) mit dem dienophilen^[8] Osazon (3).

Phenacylbromid verhält sich analog; Phenacyljodid gibt wenig (2) neben Acetophenonphenylhydrazen als Hauptprodukt.

Eingegangen am 3. Februar 1970 [Z 148]

[*] Prof. Dr. W. C. Stickler und W. C. Hoffmann, B.S.
Department of Chemistry, University of Denver
Denver, Colorado 80210 (USA)

[1] Vgl. z. B. E. Votoček, Collect. czechoslov. chem. Commun. 2, 681 (1930); Chem. Abstr. 25, 1488 (1931).

[2] O. Hess, Liebigs Ann. Chem. 232, 234 (1886).

[3] Struktur von (2): D. Y. Curtin u. E. W. Tristram, J. Amer. chem. Soc. 72, 5238 (1950) (die Zusammenstellung älterer Arbeiten enthält leider einige Fehler).

[4] H. D. Hart, M.S. Thesis, University of Denver 1952; W. C. Stickler, H. D. Hart u. P. Yin, J. Colo.-Wyo. Acad. Sci. 1952, 34; W. C. Stickler, W. Epstein u. L. Gachic, ibid. 1953, 24.

[5] Vgl. O. L. Chapman et al., J. Amer. chem. Soc. 86, 4968 (1964).
 [6] Für die Aufnahme der Spektren und Hilfe bei ihrer Deutung danken wir Herrn Prof. J. J. Schmidt-Collerus und Mitarbeitern im University of Denver Research Institute sowie

[7] A. Burawoy, J. chem. Soc. (London) 1937, 1865; z. B. ab-
sorbiert $\text{CH}_2=\text{N}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$ bei 403 cm^{-1} .

[8] Die dienophile Struktur mit C=C-Bindung erfordert die Annahme tautomerer Formen oder Grenzstrukturen.