

282. Hans Plieninger und Inge Nógrádi: Ein Derivat eines neuen heterocyclischen Siebenringsystems mit zwei Stickstoffatomen

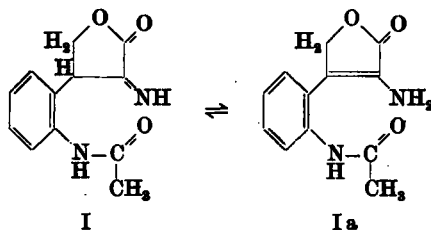
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 21. September 1955)

Die roten Kristalle, die sich beim Lösen der Verbindung I in verd. Salzsäure bilden, werden als das Hydrochlorid eines heterocyclischen Siebenrings erkannt.

Vor einiger Zeit wurde beobachtet¹⁾, daß beim Auflösen von α -Imino- β -[2-acetamino-phenyl]- γ -butyrolacton (I) in $2n$ HCl nach kurzer Zeit eine rote Verbindung auskristallisiert, die als ein Autoxydationsprodukt angesehen wurde.

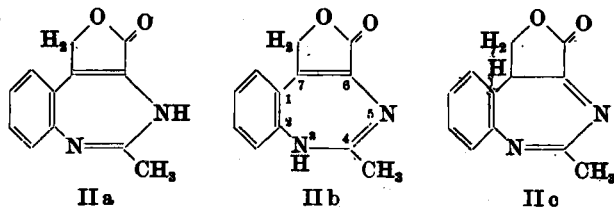
Bei der näheren Untersuchung stellte es sich jetzt heraus, daß die Verbindung chlorhaltig ist, und daß ihr die Formel $C_{12}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$ zukommt. Gegenüber dem Ausgangslacton $C_{12}H_{12}O_3N_2$ ist 1 Mol. Wasser abgespalten worden und ein Hydrochlorid entstanden. Auch mit anderen Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure, werden entsprechende rote Verbindungen erhalten.



Mischt man das rote Hydrochlorid in der Kälte mit verd. Natronlauge, so entsteht eine violettrote Base, die aus Alkohol kristallisiert werden kann. Die Farbbase ist in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie leicht wieder in die Ausgangsverbindung I. Energische Behandlung mit Säuren oder Alkalien führt zur Polymerisation, die auch schon beim Ausgangsmaterial beobachtet wurde.

Die genannten Eigenschaften der roten Verbindung, insbesondere die starke Farbe lassen sich am besten mit dem Auftreten eines Siebenrings mit zwei Stickstoffatomen und drei Doppelbindungen erklären. Unter der Einwirkung der Säure ist aus der „Enaminform“ Ia und der Acetylgruppe Wasser ausgetreten, wobei die stärker basische rote Verbindung als Salz entsteht.

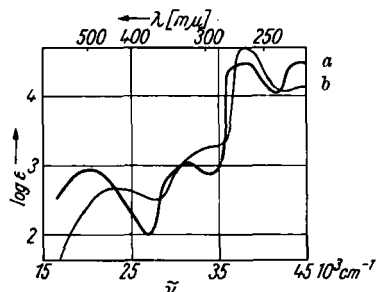
Für das neu gebildete Ringsystem können wir drei prototrope Strukturen formulieren, von denen IIa und IIb als Amidinderivate am wahrscheinlichsten sind²⁾.



¹⁾ H. Plieninger, Chem. Ber. 83, 273 [1950].

²⁾ Nach einer Diskussionsbemerkung von Hrn. Prof. Dr. B. Eistert.

Ein farbiges Siebenringsystem mit zwei Stickstoffatomen, allerdings in anderer Anordnung, haben schon J. Thiele und G. Steimig³⁾ durch Kondensation von *o*-Phenylendiamin mit Acetylaceton dargestellt und ihm die Formel III zuerteilt.

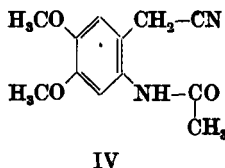
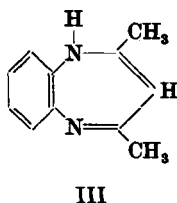


Abbild. 1. UV-Spektren in Methanol.
a) Verbindung III; b) Verbindung IIa bzw. IIb

Wie aus der Abbildung hervorgeht, ist im UV-Spektrum eine deutliche Verwandtschaft zwischen unserer und der Thieleschen Verbindung zu erkennen, obwohl sich diese äußerlich durch ihre tiefe fast permanganatähnliche Farbe unterscheidet.

Gegenüber der Ausgangsverbindung I tritt im IR-Spektrum der roten Farbbase (IIa bzw. b) eine starke Bande bei 6.04μ neu auf, die auf eine $C=N$ -Bindung schließen läßt⁴⁾.

An Umsetzungen haben wir mit der neuen Verbindung bisher nur die Methylierung mit Dimethylsulfat durchgeführt. Hierbei erhält man ein Methylderivat, bei dem die Stellung der Methylgruppe weiterer Aufklärung bedarf.



Die Nomenklatur des Farbstoffs haben wir vom Cycloheptatrien abgeleitet. Die Verbindung heißt demnach: Lacton der 4-Methyl-7-oxymethyl-3.5-diaza-1.2-benzo-cycloheptatrien-(1.4.6)-carbonsäure-(6).

Man kann die Verbindung auch als vinyloges Benzimidazol-Derivat auffassen; sie ist verwandt mit den von R. Huisgen⁵⁾ kürzlich beschriebenen „Tropazol“-Abkömmlingen und könnte von einem „Tropadiazol“ abgeleitet werden.

Alle Versuche, den Grundkörper des heterocyclischen Systems aufzubauen, scheiterten bisher. Um ein Derivat ohne den Lactonring darzustellen, untersuchten wir die Reduktion des 2-Acetamino-4.5-dimethoxy-benzylcyanids (IV)⁶⁾ mit Zinn(II)-chlorid; es trat hierbei keine Rotfärbung auf.

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 955 [1907].

⁴⁾ Für die Auswertung des IR-Spektrums sind wir Hrn. Dr. W. Otting vom hiesigen Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung zu Dank verpflichtet.

⁵⁾ Referatenband des XIV. Internationalen Kongresses für reine und angew. Chemie. Ref.-No. 167.

⁶⁾ G. N. Walker, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3844 [1955].

Beschreibung der Versuche

Hydrochlorid des Lactons der 4-Methyl-7-oxymethyl-3.5-diaza-1.2-benzo-cycloheptatrien-(1.4.6)-carbonsäure-(6) (entspr. II): 1 g α -Imino- β -[2-acetamino-phenyl]- γ -butyrolacton (I)⁶ wird in 10 ccm 2*n*HCl aufgeschlämmt. Die Verbindung geht rasch in Lösung, wobei sie sich gelb färbt. Nach kurzer Zeit kristallisieren zinnoberrote Nadelchen aus. Die Substanz ist hygroskopisch, in Alkoholen sowie in Eisessig löslich, unlöslich dagegen in Äther, Chloroform und Benzol.

$C_{12}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$ (250.7) Ber. C 57.49 H 4.42 N 11.18 Cl 14.14

Gef. C 57.42 H 5.00 N 11.20 Cl 14.07

Freie Base (II): Man verreibt 1 g des Hydrochlorids mit 10 ccm 2*n*NaOH in der Kälte in einem Mörser, wobei sich die Verbindung violettrot färbt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wird aus Äthanol umkristallisiert, wobei man purpurne Nadeln vom Schmp. 198° erhält. Sie sind löslich in Alkoholen, Aceton oder Chloroform, unlöslich in Äther oder Benzol.

$C_{12}H_{10}O_2N_2$ (214.2) Ber. C 67.28 H 4.71 N 13.07 Gef. C 67.54 H 4.57 N 13.28

Methylsulfat der methylierten Verbindung II: 100 mg der roten Farbbase werden mit 3 ccm Dimethylsulfat versetzt und etwas erwärmt. Es bilden sich orangefarbene Kristalle, die, aus Alkohol umkristallisiert, bei 223° schmelzen. In Benzol ist die Verbindung unlöslich.

$C_{13}H_{12}O_2N_2 \cdot CH_3O_4S$ (340.3) Ber. C 49.41 H 4.47 N 8.23 Gef. C 49.35 H 4.78 N 8.01

Die entsprechende Base ist ebenfalls tiefrot.

283. Theodor Wieland und Friedrich Jaenicke: Der Mechanismus der oxydo-reduktiven Aminierung von α -Ketoaldehyden

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 23. September 1955)

Bei der Bildung von α -Aminosäuren aus α -Ketoaldehyden + NH_3 in Gegenwart von Mercaptanen wird aus tritiumhaltigem Wasser kein isotoper Wasserstoff eingebaut und damit einer der in der vorherigen Mitteilung diskutierten Reaktionsmechanismen, Verschiebung eines Hydridions, als der richtige erkannt.

Vor mehr als einem Jahr haben wir über unseren Befund berichtet, daß Mercaptane in der Lage sind, im Methylglyoxal eine intramolekulare Wasserstoffverschiebung in nahezu neutraler Lösung und bei Zimmertemperatur zu bewirken, wobei in Anwesenheit von Ammoniumsalzen nicht, wie bei der Glyoxalasereaktion, die α -Hydroxysäure, sondern die α -Aminosäure (Alanin) als Produkt der Reaktion entsteht¹). Die Formulierung des Verlaufs über ein Halbmercaptopal, das sich zu einer *S*-Aminoacylverbindung umlagert, ist schon damals gegeben worden, weitere Untersuchungen zum Ausbau der Beobachtung wurden gleichzeitig angekündigt. Es gelang uns bald darauf, diese Reaktion auf weitere Glyoxale auszudehnen und das intermediäre Auftreten eines Acylmercaptopans (I) papierelektrophoretisch und durch seine Umsetzung mit Methanol zum Methylester zu beweisen²). Lediglich über die Art der Ver-

¹) Th. Wieland, G. Pfeleiderer u. J. Franz, Angew. Chem. 66, 297 [1954].

²) Th. Wieland, J. Franz u. G. Pfeleiderer, Chem. Ber. 88, 641 [1955], ausgegeben am 9. 5. 1955.