

und der Endprodukte) und der Eigenschaften der neuen Stoffe (vor allem der patentbegründenden Eigenschaften) umfassen.“

b) Die Entscheidung der Beschwerdeabteilung des Österreichischen Patentamts vom 18. 3. 1959²⁰⁾ hat ebenfalls die Neuheit des Stoffes in einem ähnlich gelagerten Fall angenommen. Beansprucht war die Herstellung der Aminosulfonyl-Verbindung eines n-Butyl-Derivates eines substituierten Harnstoffs durch an sich bekanntes Verseifen der Acylamino-Gruppe, während in der entgegengehaltenen Patentschrift DDR 4769 nur die Herstellung des entspr. Methyl-Derivates durch Umsetzung von Nitrobenzolsulfonamid mit Methyl-isocyanat und anschließende Reduktion in allen Einzelheiten beschrieben und ferner angegeben war, daß man analog durch Verwenden von Äthyl-, Propyl- und Butylisocyanat die höheren Homologen erhalten könne. Die Beschwerdeabteilung stellte sich auf den Standpunkt, es seien vier Butyl-Isomere möglich, für kein einziges seien in der Entgegenhaltung Eigenschaftsangaben gemacht, also sei die in der Anmeldung allein beanspruchte n-Butyl-Verbindung als neuer Stoff anzusehen. Da diese Verbindung nicht bestrittene, hervorragende therapeutische Eigenschaften besitze, sei auch die Patentfähigkeit des Analogieverfahrens anerkennen.

Dieser Standpunkt der Beschwerdeabteilung des Österreichischen Patentamtes ist einleuchtend. Zweifellos lehrt die angegebene Literaturstelle, daß die homologen Stoffe wahrscheinlich nach der angegebenen Methode erhältlich sind. Es bedurfte also für einen Sachverständigen nur des Aufwandes eines Analogieverfahrens, um gegebenenfalls einen der genannten homologen Körper oder auch die nicht genannten, noch höheren Homologen, wie die verschiedenen isomeren Amyl-, Hexyl-, Heptyl-Derivate usw. darzustellen. Mit der Tatsache, daß diese Stoffe voraussichtlich erhältlich sind, ist aber die Offenbarung der Druckschrift abgeschlossen, die Stoffe selbst sind nicht beschrieben; es fehlen auch die Konstanten und die Angaben über die Eigenschaften der übrigen Homologen. Die Kausalkette: „Ausgangsstoff — Arbeitsweise — neuer Stoff“ ist also nicht vollendet, der neue Stoff, das Endglied, fehlt. Die Äthyl-, Propyl-, Butyl- usw.- Derivate müssen daher als neue Stoffe gelten.

Wenn nun ein höheres Homologes des Methyl-Derivates völlig neuartige und unerwartete Eigenschaften zeigt,

²⁰⁾ Österreichische Blätter für Gewerblichen Rechtsschutz u. Urheberrecht 8, 111 [1959].

müßte auch nach der bisherigen deutschen Rechtsprechung das Analogieverfahren, das zu diesem Homologen führt, patentfähig sein.

Zum Schluß sei noch auf eine Reichsgerichtsentscheidung verwiesen, in der klargestellt wird, wie man eine Literaturstelle bei der Prüfung einer Erfindung auf Neuheit bewerten soll. Das Reichsgericht hat in der Entscheidung vom 25. 10. 1940²¹⁾ über die Nichtigkeitsklage gegen das Patent 579487 — „Verfahren zur Herstellung von einbasischem Aluminiumsulfat“ — folgendes ausgesprochen:

„Neuheitsschädlich ist eine Veröffentlichung nur, soweit sie dem Durchschnittsfachmann auf Grund seines Fachwissens z. Zt. der Anmeldung, aber ohne weiteres Zutun auch nicht erfinderischer Art, eine Erkenntnis selbst offenbart, nicht jedoch, wenn sie ihm nur eine Anregung zur Erlangung der Erkenntnis gibt. Für die Frage der Erfindungshöhe kann solche Anregung von Bedeutung sein.“

Zusammenfassung *)

Für die Feststellung der „Neuheit“ eines Stoffes gelten die Bestimmungen des § 2 Patentgesetzes. In der Natur vorkommende oder in der Literatur mit Herstellungsverfahren und Eigenschaften beschriebene Stoffe sind nicht neu. Bei nur unwesentlichen Änderungen der chemischen und mechanischen Eigenschaften bekannter Stoffe liegt kein neuer Stoff vor. Ist der Stoff in der Literatur angeführt und sein Herstellungsverfahren für den Sachverständigen ohne weiteres gegeben, so liegt kein neuer Stoff vor, auch wenn das Herstellungsverfahren nicht beschrieben ist. Ist der Stoff in der Literatur angeführt, sind aber weder seine Eigenschaften beschrieben, noch ist ein Verfahren zu seiner Herstellung für einen Sachverständigen ohne weiteres gegeben, so ist der Stoff nicht als bekannt anzusehen. Ist in der Literatur die Möglichkeit der Herstellung eines Stoffes angegeben, der Stoff aber weder in seiner Bezeichnung, noch formelmäßig, noch mit seinen Eigenschaften aufgeführt, so liegt ein neuer Stoff vor, denn es fehlt in der Kausalkette: Ausgangsstoff — Herstellungsverfahren — Endprodukt (Stoff) das Endglied.

Eingegangen am 20. Dezember 1959 [A 19]

²¹⁾ Mittell. Dtsch. Patentanwälte 47, 8 [1941]; Gewerbli. Rechtsschutz u. Urheberrecht 46, 30/31 [1941]; Markenschutz u. Wettbewerb 47, 51/52 [1941].

*) Das Märzheft 1960 des Auslandsteils von Gewerbli. Rechtsschutz u. Urheberrecht (GRUR) behandelt als Sonderheft das Thema „Die vom Patentschutz ausgeschlossenen Erfindungen in rechtsvergleichender Sicht“. (Die Redaktion).

Zuschriften

Über ein neues Kondensations-Prinzip

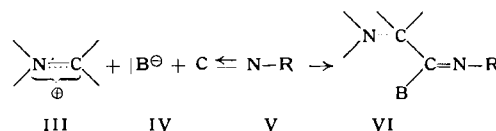
Von Dr. I. UGI und C. STEINBRÜCKNER

Institut für Organische Chemie der Universität München

Die Lösung einesamins (z. B. Ammoniak (Ia), n-Butylamin (Ib), Dimethylamin (Ic), Piperidin (Id), N-Methylanilin sowie Derivate von Hydrazin und Hydroxylamin), einer Carbonyl-Verbindung (z. B. Formaldehyd (IIa), iso-Butyraldehyd (IIb), Aceton (IIc)) und eines nucleophilen Agens (z. B. Wasser (IVa), Amine, Formiat (IVb), Acetat (IVc), β -Alanin (IVd), Methyl-kohlensäure (IVe), Thiosulfat (IVf), Selenid (IVg), Azid (IVh), Cyanat (IVi), Rhodanid (IVj)) reagiert unter annähernd „physiologischen Bedingungen“ (pH 5 bis 8, 0 bis 30 °C, Gemische von organischen Lösungsmitteln und Wasser als Solvens) in der Regel glatt mit Isonitrilen. Die Reaktion ist stark exotherm und verläuft bei günstiger Wahl der Bedingungen eindeutig (Ausbeuten um 80–100 %).

Aus der Amin-Komponente (I) und der Carbonyl-Komponente (II) (deren Kondensationsprodukte reagieren in gleicher Weise; z. B. n-Butyl-iso-butyraldimin, Benzal-cyclohexylamin (IIIa), N-1-Cyclohexenyl-piperidin (IIIb), iso-Butyraldazin) bildet sich ein Imonium-Ion (III), das sich gemeinsam mit dem nucle-

philen Partner (IV) an das Isonitril (V) anlagert unter Bildung einer Imino-acyl-Verbindung (VI), welche sich je nach Konstitution unter Protonenverschiebung, Acyl-Wanderung oder Ringschluß in stabile Produkte umwandelt.



So entsteht aus Id, IIa, IVa und Cyclohexyl-isocyanid (Va, das wegen seiner leichten Zugänglichkeit meist verwendet wurde) bei 0 °C in wäßrigem Methanol in 5 min mit 90 % Ausb. Piperidino-essigsäure-N-cyclohexyl-amid (Fp 73–74 °C). Weitere Beispiele: N-n-Butyl-imino-diessigsäure-N',N''-dicyclohexyl-diamid (84 % d. Th. aus Ib, IIa, IVa und Va; Fp 120,5–121 °C); N-Formyl-valin-N'-cyclohexyl-amid (54 % d. Th. aus Ia, IIb, IVb und Va; Fp 199–200 °C); N-Acetyl-N-cyclohexyl-amino-phenyl-essigsäure-N'-cyclohexyl-amid (79 % d. Th. aus IIIa, IVc und Va); N-(2-Methyl-1-N'-cyclohexyl-carbonamido-1-propyl)- β -propiolactam (80 % d. Th. aus IIb, IVd und Va; Fp 99–101 °C); N,N-Dimethyl-amino-

essigsäure-N'-cyclohexyl-thioamid (86 % d.Th. aus Ic, IIa, IVf und Va; Fp Hydrochlorid 234–235 °C); α -Piperidino- β -methylbuttersäure-N-cyclohexyl-seleno-amid (51 % d.Th. aus Id, IIa, IVg und Va; Fp 155–157 °C, Zers.); 1-Cyclohexyl-5-(2'-piperidino-2'-propyl)-tetrazol (97 % d.Th. aus Id, IIc, IVh und Va; Fp 127–128 °C); 1-Cyclohexyl-5-(1'-piperidino-1'-cyclohexyl)-tetrazol (96 % d.Th. aus IIb, IVh und Va; Fp 148,5–149,5 °C); N-n-Butyl-N-methoxy-carbonyl- α -amino- β -methylbuttersäure-N'-cyclohexylamid (97 % d.Th. aus Ib, IIb, IVe (Methanol + Trockeneis) und Va; Fp 66–68 °C); 1-n-Butyl-5-isopropyl-4-N-cyclohexylimino-imidazolidin-2-on (85 % d.Th. aus Ib, IIb, IVi und Va, Fp 131–132 °C); eine Verbindung der Bruttoformel $C_{15}H_{24}N_4S_2$, vermutlich 1-Cyclohexyl-2-thioketo-4-piperidino-methyl-4-rhodan-1,3-diazetid (92 % d.Th. aus Id, IIa, IVj und Va; Fp 170–174 °C, Zers.).

Die allgemeine Anwendbarkeit des Kondensations-Prinzips wurde bis jetzt an ca. 50 Beispielen erprobt. Bei der bemerkenswert einfachen Reaktion werden drei, vier, fünf und mehr Reaktionsteilnehmer in einer einzigen Synthesestufe, meist in hervorragender Ausbeute, zu komplizierten Molekülen verknüpft.

Eingegangen am 15. Februar 1960 [Z 881]

Aminosäure-thionester und Endothiopeptide

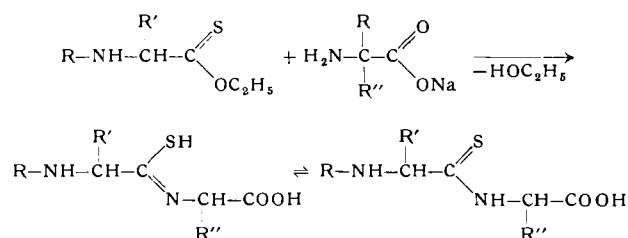
1. Mitteilung

Von Prof. Dr. W. RIED und cand. chem. W. von der EMDEN¹⁾
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Zur Thioacylierung von Aminogruppen eignen sich Verbindungen, in denen die Gruppierung C=S vorkommt, z. B. Dithioäuren, Dithioester und Thionester²⁾. Als treibende Kraft für die Bildung von Thioamiden ist die Aufrichtung der Doppelbindung und Ausbildung der Struktur $\begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ anzusehen, so daß es im Gegensatz zur Aeylierung nicht notwendig ist, den Thiocarbonylkohlenstoff zu positivieren.

Die bis jetzt unbekannten Endothiopeptide³⁾ wurden erhalten durch Umsetzung von Aminosäuren mit den bisher ebenfalls noch nicht bekannten Aminosäure-thionestern; diese stellten wir nach der Methode von M. Matsui⁴⁾ aus Imidoestern geschützter Aminosäuren⁵⁾ mit H_2S in ätherischer Lösung dar: Tosyl-glycin-thionäthylester (Fp = 43 °C), Tosyl-phenylglycin-thionäthylester (Fp = 99–100 °C), Phthalyl- β -alanin-thionmethylester (Fp = 74 °C), Carbobenzoxy-glycin-thionäthylester, flüssig.

Durch achtstündiges Schütteln der ätherischen Lösung eines Thionesters mit der 2n natronalkalischen Lösung einer Aminosäure entstehen Endothiopeptide in fast quantitativer Ausbeute nach der Gleichung:



Sie lassen sich mit Salzsäure aus der alkalischen Phase fällen und aus Wasser umkristallisieren. Dargestellt wurden: Tosyl-phenylthioglycyl-glycin (Fp = 185 °C), Tosyl-phenylthioglycyl-alanin (Fp = 112–114 °C), Tosyl-phenylthioglycyl-valin (Fp = 193 °C), Tosyl-thioglycyl-glycin (Fp = 168 °C), Carbobenzoxy-thioglycyl-glycin (Fp = 149 °C), Phthalyl- β -thioalanyl-glycin (Fp = 123 °C).

Durch kurzes Aufkochen der Lösung eines Thiopeptides in verd. NaOH oder wäßrigem Dioxan mit AgNO_3 entsteht Ag_2S und das normale Peptid. — In den carbobenzoxylierten Thiopeptiden kann die geschützte Aminogruppe mit HCl/Eisessig freigesetzt werden⁶⁾. Wird ein freies Endo-thio-dipeptid in neutraler Lösung wieder mit einem Thionester umgesetzt, so entsteht ein Tri-thiopeptid, z. B. Cbo-thioglycyl-thioglycyl-glycin (Fp = 165–167 °C).

Eingegangen am 3. März 1960 [Z 891]

¹⁾ W. von der Emden, Teil der Diplomarbeit, Univ. Frankfurt/M. 1960. — ²⁾ J. F. W. McOmie, Ann. Rep. Progr. Chem. 45, 207 [1948]. — ³⁾ Zur Nomenklatur siehe Th. Wieland u. W. Bartmann, Chem. Ber. 89, 946 [1956]. — ⁴⁾ M. Matsui, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., Ser. A 1, 285 [1908]. — ⁵⁾ M. Mengelberg, Chem. Ber. 89, 1185 [1956]. — ⁶⁾ D. Ben-Ishai u. A. Berger, J. org. Chemistry 17, 1564 [1952].

Darstellung von Distannan

Von Prof. Dr. WILLIAM L. JOLLY

University of California, Berkeley, Calif.

z. Zt. Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Zur Darstellung von Sn_2H_6 tropft man eine basische Lösung von Stannit und Boranat in eine wässrige Säure ein. Neben Distannan entsteht die zwanzigfache Menge Stannan, SnH_4 . Das rohe flüchtige Produkt wird im Vakuum destilliert. In einer Falle wird bei $-63,5^\circ\text{C}$ Wasser, in einer zweiten Falle bei -112°C Distannan, und in einer dritten Falle werden bei -196°C Stannan und Kohlendioxyd ausgefroren.

Distannan zersetzt sich schnell bei Zimmertemperatur zu Zinn und Wasserstoff in einem beobachteten Atomverhältnis 1:3. Das Infrarot-Spektrum des gefrorenen Körpers ist den Spektren von Digerman und Disilan ähnlich. Absorptionsmaxima wurden bei folgenden Frequenzen (in cm^{-1}) beobachtet: 690 (st.), 880 (schw.), 1040 (schw.), 1840 (s.st.), 2010 (schw.), 2220 (schw.), 2280 (s.schw.), 2420 (s. schw.), 3620 (m.).

Eingegangen am 7. März 1960 [Z 890]

Zur Kenntnis des LiP

Von Dipl.-Chem. I. MAAK und Dr. A. RABENAU

Zentrallaboratorium der Allgemeinen Deutschen Philips Industrie G.m.b.H., Laboratorium Aachen

Man kann LiP wie folgt erhalten:

1. Eintragen von Lithiummetall in flüssigen weißen Phosphor und Abdestillieren des überschüssigen Phosphors im Vakuum bei 280°C .
2. Umsatz von Lithium mit Phosphor-Dampf unterhalb 400°C .
3. Erhitzen eines Gemenges von LiH und rotem Phosphor auf 500°C .

Das sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche LiP zerfällt im Vakuum oberhalb 600°C unter Abgabe von Phosphor. Mit der entspr. Menge Lithium setzt es sich zu Li_3P um, mit Ammoniak bei höheren Temperaturen zu LiPN_2 ¹⁾. Mit Wasser gibt LiP einen gelben Niederschlag, der mit dem bereits beschriebenen Phosphorwasserstoff $(\text{PH})_x$ ²⁾ identisch ist.

Eingegangen am 10. März 1960 [Z 894]

¹⁾ Siehe folgende Zuschrift. — ²⁾ Chem. Ber. 92, 2372 [1959].

Über LiPN_2

Von Dr. P. ECKERLIN, C. LANGEREIS,

Dipl.-Chem. I. MAAK und Dr. A. RABENAU

Zentrallaboratorium der Allgemeinen Deutschen Philips Industrie G.m.b.H., Laboratorium Aachen und

Naturkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland

Erhitzt man LiP ¹⁾ im Ammoniak-Strom bis 950°C , so bildet sich LiPN_2 . Leichter kommt man zu der reinen Verbindung durch eine Reaktion zwischen Lithiumamid und Phosphornitrilimid:



Die in reinem Zustand farblose Verbindung ist im Vakuum bis etwa 1000°C beständig; bei höherer Temperatur zersetzt sie sich ohne zu schmelzen. Sie ist stabil gegen Säuren und Laugen und geht selbst in konz. Schwefelsäure nur langsam in Lösung. LiPN_2 kristallisiert tetragonal innenzentriert mit $a = 4,566 \text{ \AA}$, $c = 7,145 \text{ \AA}$ und $c/a = 1,565$. Das Gitter besteht aus einem Gerüst von PN_4 -Tetraedern, die angeordnet sind wie die Sauerstoff-Tetraeder im BPO_4 , das ähnlich wie der Christobalit kristallisiert. In den tetraedrischen Lücken dieses Gerüsts sitzen die Lithium-Atome. Die Gruppe $[\text{PN}_{4/2}]^-$ in Li^+ $[\text{PN}_{4/2}]^-$ ist isoelektronisch mit $[\text{SiO}_{4/2}]^-$.

Eingegangen am 10. März 1960 [Z 895]

¹⁾ Siehe vorangehende Zuschrift.

Chlorierung von Tetrahydrofuran zu 2-Chlor- bzw. 2,5-Dichlor-tetrahydrofuran¹⁾

Von Dr. H. GROSS

Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin-Adlershof

Bei der Chlorierung von Tetrahydrofuran (UV-Licht, Zimmertemperatur) wurden bisher nur 2,3-Dichlor-tetrahydrofuran²⁾ bzw. höherchlorierte Produkte gewonnen.

Durch Chlorierung bei -30 bis -40°C im UV-Licht gelang jetzt die Darstellung des von Normant³⁾ auf Umwegen erhaltenen 2-