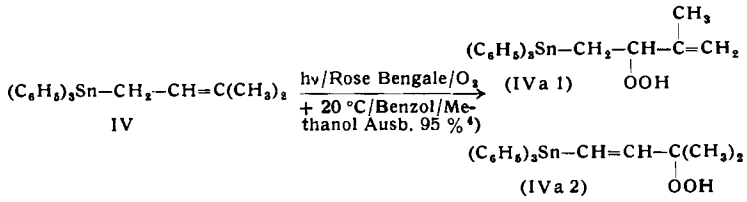
meren Hydroperoxyde IVa1 und IVa2. In einigen Fällen fiel das Gemisch kristallisiert an (Fp 45–66 °C unter Gasentwicklung).



Aus dem Triphenyl[2.3-dimethyl-buten-(2)-yl-(1)]-zinn (V, Fp 64–65 °C) erhielten wir ebenfalls das Gemisch isomerer Hydroperoxyde (Va), das in seinen chemischen Eigenschaften IVa entsprach. Peroxyde wie IVa und Va können bereits bei Raumtemperatur als Starter von Radikalkettenreaktionen dienen, wobei im Falle der Blockpolymerisation z. B. von Acrylnitril zinnorganische Reste in das Polymerisat eingebaut werden.

Dr. W. Franke und den Chemischen Werken Hüls danken wir für die Überlassung von 2-Methyl-butin-(3)-ol-(2).

Eingegangen am 4. Oktober 1961 [Z 145]

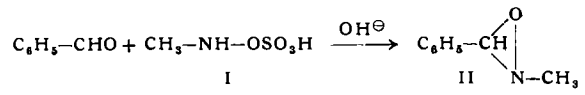
[1]) Aus der einzureichenden Dissertation von *H. Köller*. — [2]) *G. O. Schenck*, Angew. Chem. *69*, 579 [1957]. — [3]) *H. Gilman* u. *L. A. Gist*, J. org. Chemistry *22*, 250 [1957]. — [4]) Mit dem Philips Quecksilberdampf-Brenner HP 125 W werden zur Darstellung von 10 g (0,02 Mol) IVa 10 min benötigt.

Neue Oxaziran-Synthese

Von Doz. Dr. ERNST SCHMITZ, Dipl.-Chem. R. OHME und Dipl.-Chem. D. MURAWSKI

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

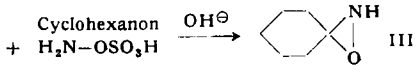
In der Einwirkung von N-Methyl-hydroxylamin-O-sulfonsäure (I) auf Carbonyl-Verbindungen in alkalischer Lösung fanden wir eine neue Synthese des C–O–N-Dreiringes. Beispielsweise erhielten wir aus Benzaldehyd und I in 38-proz. Ausbeute 2-Methyl-3-phenyl-oxaziran (II) vom $Kp_{1,5}$ 66 °C.



In seinem Oxydationsvermögen gegenüber Jodid und der alkalischen Zersetzung unter Bildung von Formaldehyd und Ammoniak stimmt II mit bekannten Oxaziranen überein[1]).

Cyclohexanon gibt mit I in 35-proz. Ausbeute 2-Methyl-3.3-pentamethylen-oxaziran (III, N–CH_3 statt NH), Kp_8 53 °C. Aceton, Butyraldehyd, Acetophenon und m-Nitro-benzaldehyd reagieren analog.

Aus Cyclohexanon und Hydroxylamin-O-sulfonsäure bildet sich ein sehr zersetzliches isomeres Cyclohexanon-oxim (III, Ausb. 20 %).



N-Chlor-methylamin reagiert mit Benzaldehyd ebenfalls unter Oxaziran-Bildung:

Eingegangen am 16. Oktober 1961 [Z 149]

[1]) *H. Krimm*, Chem. Ber. *91*, 1057 [1958]; *W. D. Emmons*, J. Amer. chem. Soc. *79*, 5739 [1957]; *L. Horner* u. *E. Jürgens*, Chem. Ber. *90*, 2184 [1957].

Synthese von 2 H-Pyrido-[1.2-a]-pyrazino-[3.4-b]-chinoxalin und Piperido-[1.2-a]-piperazino-[3.4-b]-chinoxalin

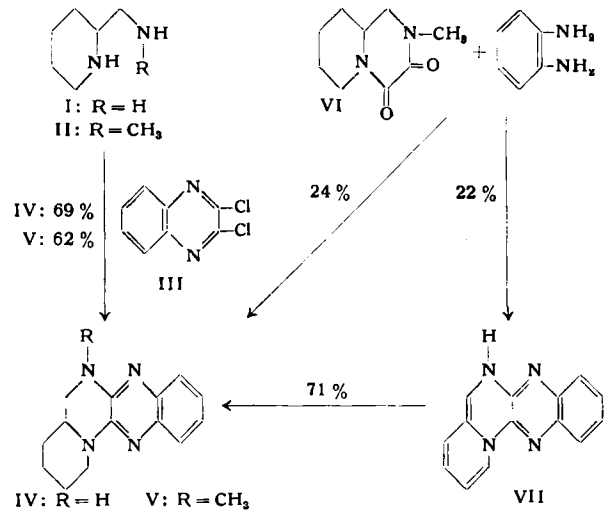
Von Prof. Dr. K. WINTERFELD und Dipl.-Chem. H. FRANZKE

Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn

Die Synthese von Piperido-[1.2-a]-piperazino-[3.4-b]-chinoxalinen gelang auf zwei Wegen:

1. Durch Kondensation von Pipecolylamin I mit 2.3-Dichlorchinoxalin III[1]) entstand Piperido-[1.2-a]-piperazino-[3.4-b]-chinoxalin IV. Farblose Nadeln, Fp 198,5 °C (aus Methanol); Ausbeute 69 %.

Wurde Pipecolylmethylamin (II) als Ausgangsmaterial gewählt, so bildete sich 2-Methyl-piperido-[1.2-a]-piperazino-[3.4-b]-chinoxalin V. Farblose Nadeln, Fp 108 °C (aus Methanol); Ausbeute 62 %. Die Lösungen von IV und V in Methanol zeigen blaue Fluoreszenz.



2. Kondensation von 2-Methyl-3.4-dioxo-piperido-[1.2-a]-piperazin VI[2]) mit o-Phenylendiamin führte zu V; Ausbeute 24 %; Misch-Fp mit V (Weg 1) 198,5 °C.

Daneben entstand bei dieser Kondensation 2 H-Pyrido-[1.2-a]-pyrazino-[3.4-b]-chinoxalin (VII). Gelbe Nadeln, Fp 414 °C (aus Eisessig); Ausbeute 22 %. Dieses ließ sich durch katalytische Hydrierung mit Pt/Eisessig unter Normaldruck bei 80 °C in IV überführen. Der Misch-Fp mit IV (Weg 1) zeigte keine Depression.

Eingegangen am 5. Oktober 1961 [Z 147]

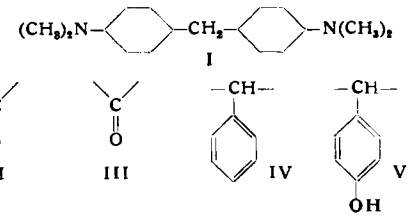
[1]) *F. Curd* u. *D. Davey*, J. chem. Soc. [London] *1949*, 1276. — [2]) *K. Lampke*, Dissertation Bonn 1960.

Versammlungsberichte

Internationales Symposium über microchemische Arbeitsmethoden

Pennsylvania State University, 13. bis 18. August 1961

Aus den Vorträgen:

K. L. CHENG, Princeton, N.J., und *P. F. LOTT*, Jamaica, N.Y., USA: *4.4'-Methylen-bis-(N.N'-dimethylanilin) und verwandte Verbindungen als empfindliche Reagentien auf Gold.*

4.4'-Methylen-bis-(N.N'-Dimethylanilin) (I) und verwandte Verbindungen, bei denen die Methylen-Gruppe durch andere Gruppen (II bis V) ersetzt ist, wurden auf ihre Eignung zur Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Gold untersucht. Als beste Verbindung erwies sich II (Thio-*Michlers* Keton). V ist besser als IV; III (*Michlers* Keton) ist unbrauchbar. Mit II bildet Au^{3+} in wäßriger Lösung bei $p_H = 3$ ein rotviolettes Produkt. Bei Extraktion mit Isoamylalkohol entsteht eine tiefrot gefärbte organische Phase, in der wäßrigen Phase bleibt eine violette Verbindung zurück. Die Färbungen in beiden Phasen sind dem Gehalt an Gold proportional. Das Gold befindet sich aber nur in der organi-