

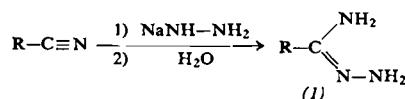
Synthese von Amidrazen aus Nitrilen und Natriumhydrazid

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. S. Spaude und Dipl.-Chem. Dieter Wolf

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Amidrazen (1) waren bisher verhältnismäßig schlecht zugänglich [1]. Dies spiegelt sich besonders darin, daß in der Reihe der Fettsäure-amidrazen offenbar nur das Acetamidazon [2] beschrieben ist.

Wir fanden nun, daß Amidrazen durch aufeinanderfolgende Einwirkung von Natriumhydrazid [3] (bei 0–20 °C unter N₂) und Wasser auf aliphatische und aromatische Nitrile bequem und in guter Ausbeute erhältlich sind.



Es wurden dargestellt (bereits beschriebene Verbindungen ohne Fp-Angabe): Acetamidazon (als Hydrochlorid; 63 %), Caprinsäure- (Fp = 82 °C; 87 %), Laurinsäure- (Fp = 86 °C; 85 %), Myristinsäure- (Fp = 91 °C; 100 %), Heptadecancarbonsäure- (Fp = 95 °C; 93 %), Stearinsäure- (Fp = 96 °C; 74 %) und Phenylessigsäure-amidrazen (ölig, Pikrat Fp = 151–153 °C; 78 %), Benzamidrazen (99 %), o-Hydroxybenzamidrazen [4] (Fp = 173 °C; 100 %), α -Naphthoësäure- (Fp = 121–123 °C; 57 %) und β -Naphthoësäure-amidrazen (88 %).

Entsprechende Synthesen mit Dinitrilen und Polynitrilen sowie von Fettsäure-amidrazenen ausgehende Synthesen heterocyclischer Verbindungen werden bearbeitet.

Eingegangen am 5. März 1963 [Z 459]

[1] Am besten hat sich die Darstellung aus Imidoäthern und Hydrazin bewährt. Vgl. A. Pinner, Liebigs Ann. Chem. 297, 221 (1897), sowie [2].

[2] W. Oberhummer, Mh. Chem. 63, 285 (1933).

[3] Vgl. Th. Kauffmann, Ch. Kosek u. D. Wolf, Chem. Ber. 95, 1540 (1962).

[4] H. Henkler, Dissertation, TH Darmstadt, 1962.

Bildung von 2-Oxazolidonen aus β -Jodurethanen Stereospezifische Synthese von cis- β -Aminoalkoholen [1]

Von Dr. C. Heathcock [2] und Prof. Dr. A. Hassner [3]

Department of Chemistry, University of Colorado, Boulder, Colorado (USA)

Jodisocyanat reagiert mit Olefinen (1) zu β -Jodisocyanaten, die mit Alkoholen β -Jodurethane bilden [1,4]. Aus cyclischen Olefinen entstehen trans-Addukte (2) [1,5], die sich in 2-Oxazolidone (3) überführen lassen.

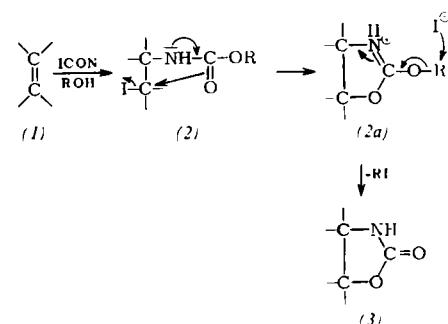


Tabelle 1 zeigt die bisherigen Ergebnisse. Die 2-Oxazolidone wurden aus den Urethanen durch Erhitzen auf 100 bis 190 °C (unverdünnt oder in einem bei der Erhitzungstemperatur siedenden Lösungsmittel) gewonnen. Daß gemäß (2) Inversion am jodierten C-Atom eintritt, zeigt die Bildung von cis-Cyclohexano[b]-2-oxazolidon [6] bei der Pyrolyse von Äthyl-trans-2-jodcyclohexan-carbamat. Bei allen Reaktionen wurden Alkyljodide in fast quantitativer Ausbeute als Nebenprodukte isoliert.

Tabelle 1. Bisher dargestellte 2-Oxazolidone

Olefin	2-Oxazolidon	Fp [°C]	Ausb. [%] [*
Δ ² -Cholesten	Cholestano[3β,2β-b]-	227	53
1,2-Dihydronaphthalin	cis-Tetralino[2,1-b]-	141	35
Inden	cis-Indano[2,1-b]-	160	61
Styrol	4-Phenyl-	136 [7]	81
Cyclohexen	cis-Cyclohexano[b]-	55 [6]	41

[*] Bezogen auf eingesetztes Olefin. Die intermediately gebildeten β -Jodurethane wurden isoliert und gereinigt.

Die Hydrolyse der 2-Oxazolidone führt zu cis- β -Aminoalkoholen. Beispielsweise ergab die Hydrolyse des Cholestano-[3β,2β-b]-2-oxazolidons mit methanolischer Kalilauge mit 93 % Ausbeute 2β-Aminocholest-3-β-ol, Fp = 166 °C; N,O-Diacetyl-Derivat: Fp = 194 °C. Mit Basen reagieren β -Jodurethane (2) zu Äthyleniminen, deren Ring sich mit Säure unter Bildung von trans- β -Aminoalkoholen öffnen läßt [1]. Somit können cis- sowie trans- β -Aminoalkohole aus Olefinen stereospezifisch hergestellt werden.

Eingegangen am 5. Februar 1963 [Z 452]

[1] 2. Mitteilung über „Die Chemie der Urethane“. 1. Mitteilung: A. Hassner u. C. Heathcock, Tetrahedron Letters, im Druck.

[2] National Science Foundation Predoctoral Fellow.

[3] Der Verfasser dankt den U.S. National Institutes of Health für finanzielle Unterstützung (Grant CY - 4474).

[4] L. Birckenbach u. M. Lindhard, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1076 (1931); G. Drefahl u. K. Ponsold, Chem. Ber. 93, 519 (1960).

[5] R. Wittekind, J. Rosenau u. G. Poos, J. org. Chemistry 26, 444 (1951).

[6] M. Mousseron et al., Bull. Soc. chim. France 1953, 737.

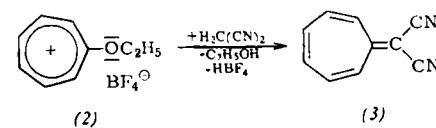
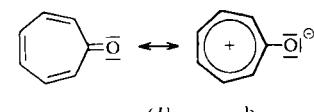
[7] M. S. Newman u. A. Kulner, J. Amer. chem. Soc. 73, 4199 (1951).

Neue Heptafulven-Derivate

Von Prof. Dr. K. Hafner, Dr. H. W. Riedel und Dipl.-Chem. M. Danielisz

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Wir fanden, daß die Reaktionsbereitschaft der Carbonylgruppe von (1) durch O-Alkylierung erhöht werden kann. (1) liefert mit Triäthylxonium-fluoroborat (1) quantitativ



Äthoxy-tropyliumfluoroborat (2) (Fp = 40 °C), welches in Gegenwart von Basen mit Malodinitril glatt das thermisch stabile, orange 8,8-Dicyan-heptafulven (3) bildet (Fp =