

Diimidazole. V.¹⁾

4(5), 4'(5')-Polymethylen—diimidazole

VON HERMANN SCHUBERT, ULRICH WALLWITZ²⁾ und HELMUT KOCH³⁾

Professor Wolfgang Langenbeck zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Es werden die Synthesen von Diimidazolen beschrieben, die in den Ringstellungen 4(5), 4'(5') mit Tetra- bis Octamethylengruppen überbrückt sind. Aus den Bis-diazoketonen der Säurechloride der Pimelin- bis Sebazinsäure wurden nach herkömmlichen Verfahren die Diaminodiketone gewonnen, die mit Rhodanid zu den Dimercaptodimidazolen cyclisieren. Mit RANEY-Ni wurde desulfuriert. Die Diketole bilden mit Thioharnstoff keine Dimercaptoderivate. Die aus der Glutar- und Adipinsäure erhaltenen Dibromdiketone ließen sich nicht in die Diaminodiketone überführen. Alle Dibromdiketone dieser Reihe cyclisieren mit Benzamidin zu den 2,2'-diphenyldisubstituierten Diimidazolen. Entsprechende Umsetzungen mit Formamidin mißlingen. Der Einfluß der verbindenden Alkylkette auf die physikalischen Eigenschaften wird diskutiert.

Für den Aufbau des Diimidazols, das in den Ringstellungen 4(5), 4'(5') unmittelbar verknüpft ist, haben E. OCHIAI u. Mitarb.⁴⁾ ein für den zweiten Ringschluß schon sehr weit vorgebildetes Imidazolylketon beschrieben. Ausgehend vom Acetylaceton schlossen sie nach dem PYMANSchen Vorbild der Histidinsynthese den ersten Imidazolring. Das erhaltene 4(5)-Methyl-5(4)-acetyl-imidazol ließ sich nach erfolgter Bromierung zu einigen Imidazolylthiazolen abwandeln.

In einem Analogieschritt haben wir versucht, durch Reaktion des Bromketons nach H. BREDERECK⁵⁾ in siedendem Formamid das Diimidazol zu erhalten. Das ist uns nicht gelungen. Die Umsetzungen führen schnell zur Verharzung. Die Empfindlichkeit des Bromacetyl-imidazols zeigte sich auch

1) IV. Mitteilung H. SCHUBERT u. E. HEYDENHAUSS, J. prakt. Chemie im Druck.

2) Aus der Dissertation U. WALLWITZ, Halle 1963.

3) Aus der Diplomarbeit H. KOCH, Halle 1959.

4) E. OCHIAI u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 28 (1940).

5) H. BREDERECK u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **86**, 88 (1953).

bei weiteren methodischen Abwandlungen zur Überführung in für diesen Zweck geeignete cyclisierungsfähige Derivate, die unter milderem Bedingungen vorgenommen wurden.

Das gut zugängliche Dibromdiacetyl, hieraus könnte das unsubstituierte 4(5), 4'(5')-Diimidazol entstehen, zeigt sich unter den Bedingungen der BREDERECK-Synthese⁵⁾ zum gleichzeitigen zweifachen Ringschluß als zu unbeständig. Alle Ansätze verteeren nach kurzer Reaktionszeit. Wie viel leichter die Verhältnisse zum Aufbau des Thiazolgerüsts liegen, wird neben dem eingangs dargestellten Beispiel auch an dieser Verbindung ersichtlich. J. D. SSYTSCH u. Mitarb.⁶⁾ erhielten aus dem Dibromdiacetyl das unmittelbar verknüpfte Dithiazol.

Man kommt aber zu übersichtlich verlaufenden Umsetzungen mit aliphatischen, zum Imidazolsystem zweifach cyclisierungsfähigen Diketo-derivaten, wenn die beiden Gruppierungen durch einige Methylenreste getrennt sind. Die Säuredichloride der Glutarsäure und ihre Homologen lassen sich sehr gut in die Bis-diazoketone⁷⁾ überführen, die sich dann in bekannter Weise⁷⁾ in teils ausgezeichneten Ausbeuten zu den Diketolacetaten und den Diketolen umsetzen lassen. In Dioxan entstehen mit überschüssiger starker HBr die gut kristallisierenden Dibromdiketone⁸⁾, die in reinem Zustand längere Zeit lagerungsfähig sind (Berührung mit Gummi kann spontane Zersetzung auslösen).

Die Darstellung der Bis-diazoketone aus den Dichloriden der Malon- und Bernsteinsäure gelingt unter den Standardbedingungen nicht mehr. In der umfassenden Arbeit von E. FAHR⁸⁾ ist ihre Isolierung auf speziellem Wege beschrieben. Die Anwendung für präparative Zwecke ist dadurch sehr eingeschränkt.

Werden die Dibromdiketone mit Formamidin-hydrochlorid⁹⁾ in absolutem Butanol mit der stöchiometrischen Menge Natriumbutylat zur Freisetzung des Amidins zur Reaktion gebracht, dann entstehen Öle oder erdige Produkte, die in verdünnten Mineralsäuren löslich sind. Mit Benzamidin⁹⁾ in Chloroform werden dagegen in befriedigenden Ausbeuten die gewünschten ω, ω' -Bis-[2-phenylimidazolyl]-4(5)]-alkane erhalten. Das aus dem 1,7-Dibromheptandion-2,6 auf diesem Wege entstandene Diimidazol enthielt noch andere basische Begleitprodukte, die wir nicht völlig abtrennen konnten.

Nachdem die Formamidinmethode zur Darstellung der unsubstituierten Diimidazole versagte, sind wir den sicheren Weg Diaminodiketon \rightarrow 2,2'-Dimercaptodiimidazol¹⁰⁾ durch doppelten Ringschluß mit Rhodanid \rightarrow Di-

6) J. R. SSYTSCH u. Mitarb., Ukr. chem. J. (Russ.) **24**, 93 (1958).

7) B. EISTERT, Neuere Methoden der präp. org. Chemie, S. 397, Aufl. 1944.

8) E. FAHR, Liebigs Ann. Chem. **638**, 1 (1960).

9) F. KUNCKEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3029 (1901).

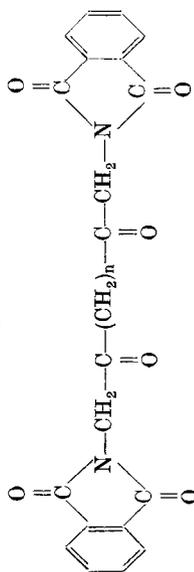
10) A. WOHL u. W. MARCKWALD, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 568 (1889).

Tabelle 1

 ω, ω' -Dibromalkandione^s)

n	Schmp. °C	Ausbeute %	Summenformel	Analyse gef.	Analyse ber.
3	70,5–71,5	82	C ₇ H ₁₀ Br ₂ O ₂ (285,99)	C 29,1 H 4,03	C 29,37 H 3,49
4	95–96	96	C ₈ H ₁₂ Br ₂ O ₂ (300,02)	C 32,63 H 4,18	C 32,03 H 4,03
5	70–71	80,7	C ₉ H ₁₄ Br ₂ O ₂ (314,05)	C 34,4 H 5,41	C 34,39 H 4,45
6	95–96	81	C ₁₀ H ₁₆ Br ₂ O ₂ (328,08)	C 36,3 H 5,52	C 36,58 H 4,87
7	66–67,5	71	C ₁₁ H ₁₈ Br ₂ O ₂ (342,1)	C 38,7 H 5,15	C 38,6 H 5,26
8	101–102	96	C ₁₂ H ₂₀ Br ₂ O ₂ (356,13)	C 40,87 H 6,05	C 40,87 H 5,66

Tabelle 2

 ω, ω' -Diphthalimidoalkandione

n	Schmp. °C	Ausbeute %	Summenformel	Analyse gef.	Analyse ber.
3	273–275	58	C ₂₃ H ₁₈ N ₂ O ₆ (418,41)	C 67,1 H 4,31 N 7,15	C 66,1 H 4,21 N 6,54
4	194–195	52	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₆ (432,43)	C 67,62 H 4,96 N 6,35	C 66,75 H 4,64 N 6,49
5	181–183	50	C ₂₅ H ₂₂ N ₂ O ₆ (446,47)	C 67,21 H 5,12 N 6,41	C 67,2 H 4,93 N 6,27
6	191–192	42,8	C ₂₆ H ₂₄ N ₂ O ₆ (460,49)	C 67,37 H 5,42 N 6,26	C 67,8 H 5,22 N 6,08
7	179–180	87	C ₂₇ H ₂₆ N ₂ O ₆ (474,51)	C 69,2 H 5,78 N 6,32	C 68,3 H 5,48 N 5,91
8	175–176	50	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₆ (488,55)	C 67,76 H 5,89 N 5,76	C 68,84 H 5,78 N 5,73

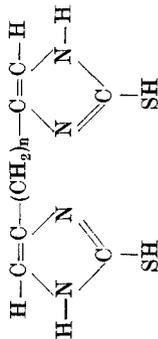
Tabelle 3



ω, ω' -Diaminoalkandion-dihydrobromide

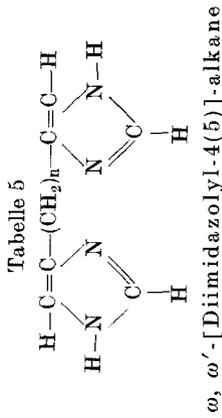
n	Schmp. °C u. Zers.	Ausbeute %	Summenformel	gef.	Analyse	ber.
5	218—221	41	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HBr}$ (348,12)	C 31,45 H 5,6 N 7,77	C 31,03 H 5,74 N 8,05	
6	207—208	42,5	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{HBr}$ (362,13)	C 32,8 H 5,98 N 6,89	C 33,1 H 6,08 N 7,73	
7	217—219	38	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HBr}$ (376,16)	C 35,05 H 6,56 N 8,06	C 35,1 H 6,38 N 7,45	
8	219—220	19,7	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HBr}$ (390,18)	C 37,02 H 6,66 N 7,99	C 36,94 H 6,72 N 7,18	

Tabelle 4



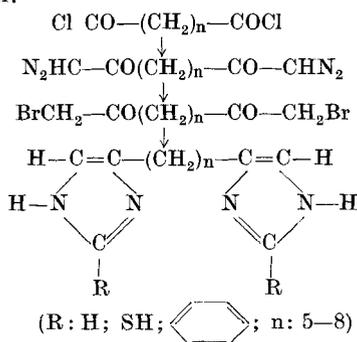
ω, ω' -Bis[2-merkaptimidazolyl-4(5)]-alkane

n	Schmp. °C (u. Zers.)	Ausbeute %	Summenformel	gef.	Analyse	ber.
5	265—270	13,2	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2$ (268,41)	C 49,09 H 5,49 N 19,8	C 49,25 H 5,97 N 20,8	
7	247—250	23,8	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2$ (296,47)	C 51,6 H 7,78 N 19,02	C 52,7 H 6,75 N 18,91	
8	275—276	25	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2$ (310,49)	C 53,48 N 7,06 N 17,98 S 20,15	C 54,15 H 7,14 N 18,05 S 20,66	



n	Schmp. °C	Ausbeute %	Summenformel	Analyse	Pikrat-Schmp. °C	Summenformel	Analyse
5	138—139,5	52,3	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_4$ (204,29)	gef.: C 63,7 H 8,6 N 26,71 ber.: C 64,7 H 7,84 N 27,45	—	—	—
6	143—144	61	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4$ (218,32)	gef.: C 65,56 H 8,13 N 25,36 ber.: C 66,05 H 8,25 N 25,68	216—218	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (676,44)	gef.: N 20,48 ber.: N 20,7
7	135—136	35,8	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_4$ (232,36)	gef.: C 67,09 H 8,53 N 23,64 ber.: C 67,24 H 8,62 N 24,13	129—131	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (690,47)	gef.: N 19,8 ber.: N 20,28
8	150—151	50,5	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4$ (246,37)	gef.: C 67,87 H 9,03 N 22,2 ber.: C 68,4 H 8,94 N 22,7	—	—	—

imidazol durch Entfernung der beiden Mercaptogruppen mit RANEY-Nickel W 7¹¹) gegangen.



Dabei wäre es der kürzeste Weg zu den Diaminodiketonen, sie durch katalytische Hydrierung aus den Bisdiazodiketonen zu bereiten. Wenn auch aus der aromatischen Reihe einige Beispiele¹²⁾ dafür bekannt sind, stehen dort schon einer allgemeinen Anwendung dieser Methode beträchtliche Komplikationen entgegen. Aus den Dibromdiketonen bilden sich in Dimethylformamid mit Phthalimid-K die Diphthalimidoverbindungen. Deren eleganteste Überführung in die entsprechenden Diaminodiketone wäre die Spaltung mit Hydrazinhydrat nach vorher vollzogenem Schutz der beiden Ketogruppen¹³⁾. An zwei Beispielen haben wir mit Äthylenglykol ketalisiert, dann mit Hydrazinhydrat die Spaltung versucht. Nach dem Abtrennen des Phthalsäurehydrazids waren die Diaminodiketon-dihydrochloride nicht in reiner Form zu fassen. Der alte Weg nach GABRIEL¹⁴⁾ ist zwar langwierig, führte aber bis auf zwei Ausnahmen zum Ziel. Bei der üblichen Spaltung in Eisessig/HBr verharzten Diphthalimidoheptan- und -octandion. Die Umsetzung von Ketolen mit Thioharnstoff zu 2-Mercaptoimidazolen ist kürzlich durch Anwendung von n-Hexylalkohol als Reaktionsmedium von P. M. KOTSCHERGIN¹⁵⁾ methodisch verbessert worden. Wir haben die beiden Diketole mit der CH₂(4)- und CH₂(6)-Brücke eingesetzt. Der zweifache Ringschluß ließ sich nicht erreichen. Dagegen setzen sich die Dibromdiketone spielend mit Thioharnstoff zu den ω, ω'-Bis-[2-aminothiazoly-1-4(5)]-alkanen um¹⁶⁾. Mit S-Benzylisothioharnstoff reagieren sie durch intermediäre Spaltung des Reagens in Benzylmercaptan zu ω, ω'-Bis-(benzylmercapto)-alkandionen.

Aromatische Halogenketone lassen sich über ihre Urotropinkomplexe, die in Chloroform nahezu quantitativ entstehen, durch saure Hydrolyse in Alkohol in die Diaminodiketone⁶⁾ überführen. Nach eigenen Erfahrungen läßt sich diese Methode nicht zur Darstellung von ω, ω'-Diaminoalkandionen gebrauchen. Schwierigkeiten treten in einer glatten Hydrolyse der auch hier gut zu erhaltenden Urotropinkomplexe und in der Isolierung der sehr gut löslichen Salze dieser Verbindungen auf.

Die Natur der Brückenglieder zwischen den Imidazolkernen in den 4(5), 4'(5')-Stellungen ist von starkem Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften

¹¹⁾ Org. Synth. **21**, 15 (1941).

¹²⁾ L. BIRKHOFFER, Ber. dtsch. chem. Ges. **80**, 83 (1947).

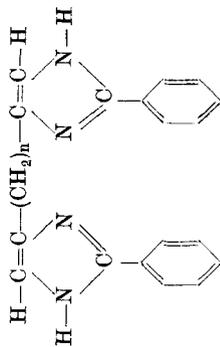
¹³⁾ H. R. ING u. S. MANSKE, J. chem. Soc. London **1926**, 2348 u. 3316.

¹⁴⁾ S. GABRIEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1127 (1908).

¹⁵⁾ P. M. KOTSCHERGIN, Zhur. obschei Khim. **31**, 1093 (1961).

¹⁶⁾ J. WALKER, J. chem. Soc. London **1940**, 1304.

Tabelle 6

 ω, ω' -Bis-[2-phenylimidazolyl-4(b)]-alkane

n	Schmp. °C	Ausbeute %	Summenformel	Analyse	Pikrat-Schmp. °C	Summenformel	Analyse
4	226—272	21,9	$C_{22}H_{22}N_4$ (342,48)	gef.: C 76,15 H 6,58 N 16,08 ber.: C 77,15 H 6,47 N 16,36	280—285 (u. Zers.)	$C_{22}H_{22}N_4 \cdot 2C_6H_5N_3O_7$ (800,64)	gef.: N 17,32 ber.: N 17,49
5	241—243	63,3	$C_{23}H_{24}N_4$ (356,46)	gef.: C 77,2 H 6,85 N 16,22 ber.: C 77,5 H 6,74 N 15,73	—	—	—
6	211—212	75,5	$C_{24}H_{26}N_4$ (370,48)	gef.: C 76,23 H 7,01 N 14,85 ber.: C 77,8 H 7,63 N 15,13	—	—	—
7	206—207	65	$C_{25}H_{28}N_4$ (384,51)	gef.: C 77,2 H 7,30 N 14,2 ber.: C 78,12 H 7,29 N 14,58	—	—	—
8	221—223	33	$C_{26}H_{30}N_4$ (398,53)	gef.: C 77,43 H 7,92 N 14,06 ber.: C 78,39 H 7,59 N 14,06	226—229 (u. Zers.)	$C_{26}H_{30}N_4 \cdot 2C_6H_5N_3O_7$ (856,75)	gef.: N 16,26 ber.: N 16,35

ten dieser Diimidazole. Stehen Aromaten zwischen den heterocyclischen Ringen, dann sind diese Verbindungen, wie wir zeigen konnten¹⁷⁾, extrem unlöslich und haben als Ausdruck einer hohen Assoziation Zersetzungsgebiete oberhalb 300°. Beim Glykosin¹⁸⁾ äußern sich die Kräfte ganz ungewöhnlich stark. Man könnte dazu annehmen, daß bei der unmittelbaren 2,2'-Verknüpfung zweier Imidazolkerne die beiden NH-Gruppen einen annähernd planaren Bau stabilisieren. Mit starren aromatischen Brücken liegt ein gestrecktes Molekül vor, das den Aufbau größerer Assoziat — die 1,1'-Derivate natürlich ausgeschlossen — begünstigt. Verbinden Methylenbrücken die beiden Imidazole in der besagten Ringstellung, dann liegen leichtlösliche, relativ niedrig schmelzende Verbindungen vor. Durch die starke Faltungsmöglichkeit der Methylenketten wird die Assoziationsausbildung beeinträchtigt. Von besonderem Interesse für die Relation Konstitution—Assoziation der Diimidazole werden die Eigenschaften des brückenlosen 4(5), 4'(5')-Derivates sein.

Beschreibung der Versuche¹⁹⁾

1,7-Dibrom-heptandion-2,6 (Tab. 1): 90 g 1,7-Bisdiazo-heptandion-2,6 vom Schmp. 65,5—63,5° (in 87proz. Ausbeute aus Glutarsäuredichlorid mit Diazomethan in Äther) werden in 1000 ml Dioxan gelöst und unter Eiskühlung mit 200 g 48proz. HBr versetzt. Beim Eingießen in 4000 ml Wasser fällt das Bromketon in hellgelben Kristallen aus. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 117 g vom Schmp. 70,5—71,5°.

1,9-Diphthalimido-nonandion-2,8 (Tab. 2): 10 g 1,9-Dibromnonandion-2,8 werden in 80 ml Dimethylformamid gelöst und mit 15 g Phthalimidkalium versetzt. Die Mischung wird 3—4 Stunden auf dem Wasserbad bei 90° unter Rühren erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in 500 ml Wasser eingerührt. Der schwach rötliche Kristallbrei wird abgesaugt, mit kaltem Wasser nachgewaschen und aus verd. Dioxan umkristallisiert. Man erhält 7,5 g farblose Kristalle vom Schmp. 181—183°.

1,9-Diamino-nonandion-2,8-dihydrobromid (Tab. 3): 10 g vorst. Verbindung werden in 80 ml Eisessig gelöst, mit 50 g 48proz. HBr versetzt und 30 Stunden im Rückfluß erhitzt. Beim Stehen über Nacht scheidet sich die Phthalsäure ab. Sie wird abgesaugt mit Wasser nachgewaschen, Filtrat und Waschwasser werden vereinigt und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in wenig heißem Wasser gelöst und mit A-Kohle geklärt. Beim Stehen des Filtrats im Eisschrank kristallisieren 3,2 g Salz in farblosen Blättchen vom Schmp. 218—221° (u. Zers.).

1,5-Bis [2-mercaptoimidazolyl-4(5)]-pentan (Tab. 4): 3 g vorst. Verbindung werden in 50 ml Wasser gelöst und mit der äquimolekularen Menge NH₄SCN versetzt. Die rot gefärbte Lösung wird 3—5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 1 Stunde beginnt die Abscheidung des Mercaptoimidazols. Nach dem Kühlen werden die hellgrauen Kristalle abgesaugt und die Mutterlauge zur Trockne eingedampft. Durch Extraktion dieses Rückstandes mit heißem absoluten Alkohol gewinnt man noch etwas Imidazol. Durch Um-

¹⁷⁾ H. SCHUBERT u. Mitarb., J. prakt. Chem. im Druck.

¹⁸⁾ H. DEBUS, Liebigs Ann. Chem. **107**, 199 (1859).

¹⁹⁾ Alle Schmp. korr.

kristallisieren aus Wasser unter Zugabe von A-Kohle erhält man insgesamt 300 mg vom Schmp. 265–270°.

1,5-[Diimidazolyl-4(5)]-pentan (Tab. 5): 300 mg vorst. Verbindung werden in 40 ml Alkohol gelöst. Es wird eine gehäufte Spatelspitze RANEY-Nickel W 7 zugesetzt und 2 Stunden im Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfiltrieren vom Kontakt wird die Lösung auf wenige ml eingengt. Beim Abkühlen kristallisiert das Diimidazol aus. Aus verd. Alkohol erhält man 120 mg farblose Kristalle vom Schmp. 138–139,5°.

1,4-Bis[2-phenylimidazolyl-4(5)]-butan (Tab. 6): 23,1 g Benzamidinhydrochlorid werden in wenig Wasser gelöst und mit überschüssiger konz. NaOH unter Kühlung versetzt. Das abgeschiedene freie Benzamidin wird mit 60 ml Chloroform extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat werden dazu 6 g 1,8-Dibrom-octandion-2,7 gegeben. Die Mischung erwärmt sich sehr schnell und färbt sich gelbbraun. Auf dem Wasserbad wird noch 4 Stunden im Rückfluß erhitzt. Das Chloroform wird verdampft, das zurückbleibende rote Öl mehrmals mit heißem Wasser digeriert. Der feste Rückstand (5,5 g) wird in Wasser mit A-Kohle bis zur Entfärbung gekocht. Das kalte Filtrat wird in konz. NH_3 eingerührt, wobei sich das Diimidazol abscheidet. Durch Umkristallisieren aus verd. Alkohol erhält man 1,5 g der farblosen Base vom Schmp. 226–227° (u. Zers.). Dipikrat aus Alkohol derbe gelbe Kristalle vom Schmp. 280–285° (u. Zers.). Das Dihydrochlorid kristallisiert aus verd. HCl als Hydrat (1 oder 2 H_2O). Die wasserfreie Verbindung ist stark hygroskopisch und konnte nicht analysenrein erhalten werden.

1,11-Diacetoxy-nonandion-2,10: 20,4 g 1,11-Dibrom-undecandion-2,10 werden in 100 ml Eisessig gelöst und mit 20 g K-Acetat 3 Stunden im Rückfluß erhitzt. Es wird noch heiß vom ausgeschiedenen KBr abgesaugt. Beim Abkühlen kristallisieren 13,5 g (77,9% d. Th.) blättrige Kristalle. Nach Umkristallisieren aus verd. Alkohol Blättchen vom Schmp. 89–90°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (300,35) gef.: C 59,84; H 8,03;
ber.: C 60,0; H 8,0.

1,11-Dihydroxy-undecandion-2,10: 20 g vorst. Verbindung werden in 200 ml Alkohol + 5 ml konz. H_2SO_4 1 Stunde im Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 500 ml Wasser verdünnt. Aus Wasser umkristallisiert erhält man 8 g (85% d. Th.) farblose Blättchen vom Schmp. 98–99°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (216,28) gef.: C 60,4; H 9,10;
ber.: C 60,9; H 9,29.

1,12-Diacetoxy-dodecandion-2,11: 10 g 1,12-Bisdiazo-dodecandion-2,11 werden in Eisessig bis zur Beendigung der N_2 -Entwicklung erwärmt, dann nach Zugabe von etwas wasserfreiem K-Acetat 1 Stunde im Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in Wasser eingerührt, abgesaugt und aus verd. Alkohol umkristallisiert. Blättchen vom Schmp. 103–104°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (314,38) gef.: C 61,38; H 8,02;
ber.: C 61,3; H 8,28.

1,12-Dihydroxy-dodecandion-2,11: Durch Verseifen vorst. Verbindung in 5proz. alkoholischer H_2SO_4 ; aus Petroläther (40–60°) glänzende Schuppen vom Schmp. 107 bis 108°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (230,31) gef.: C 61,7; H 9,41.
ber.: C 62,6; H 9,5;

1,12-Bis-(benzylmercapto)-dodecandion-2,11: 3,5 g 1,12-Dibrom-dodecandion-2,11 und 4,04 g S-Benzyl-isothioharnstoff-hydrochlorid werden in 175 ml Äthanol gelöst. Unter Rühren wird die äquimolare Menge Na_2CO_3 -Lösung zugetropft. Dann wird 4 Stunden im Rückfluß erhitzt. Der Alkohol wird abgezogen, der Rückstand mit warmem Wasser zur Lösung der anorganischen Salze behandelt. Das zurückbleibende Öl kristallisiert beim Anreiben mit Methanol durch. Aus verd. Alkohol mit A-Kohle farblose Schuppen vom Schmp. 48–49°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{S}_2$ (442,69) gef.: C 70,52; H 7,98;
ber.: C 70,72; H 7,72.

Diäthylenketal des 1,8-Diphthalimido-octandion-2,7: In einem Kolben, der mit Rückflußkühler und Wasserabscheider ausgerüstet ist, werden 5 g 1,8-Diphthalimido-octandion-2,7 mit 4 g wasserfreiem Äthylenglykol in 30 ml Benzol und einigen Kristallen p-Toluolsulfonsäure 12 Stunden im Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert das Di-ketal aus. Nach dem Absaugen wird aus Chlorbenzol umkristallisiert. Man erhält 5,2 g (80% d. Th.) vom Schmp. 240–243°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$ (520,55) gef.: C 63,8; H 5,27; N 5,40;
ber.: C 64,61; H 5,39; N 5,39.

Diäthylenketal des 1,12-diphthalimido-dodecandion-2,11: Aus 10 g 1,12-Diphthalimido-dodecandion-2,11, 10 g wasserfreiem Äthylenglykol in 100 ml Benzol und p-Toluolsulfonsäure wie vorst. beschrieben. Ausbeute: 7 g (59,3% d. Th.) vom Schmp. 141 bis 143° aus Chlorbenzol.

$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_8$ (576,66) gef.: C 66,04; H 6,56; N 5,07;
ber.: C 66,7; H 6,26; N 4,77.

Halle (Saale), Institut für organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 1963.