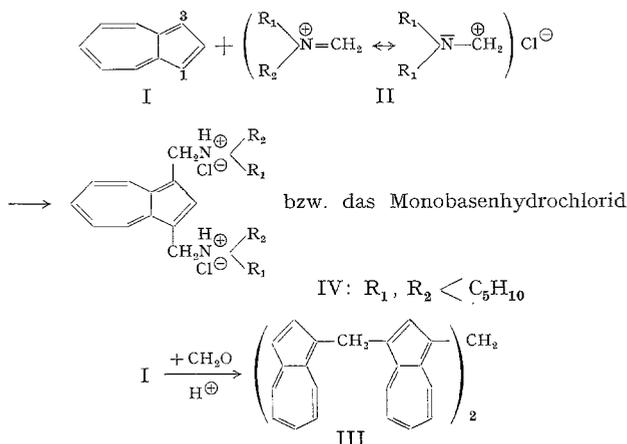


unter solchen Bedingungen umsetzen, daß die Carboniumionen substituierend wirksam wurden. N-Hydroxymethylpiperidin reagierte mit Azulenen in alkoholischer Säure im molaren Verhältnis 1:1:1 zu Gemischen der Mono- und Dibasenhydrochloride. Bei Anwendung von zwei Molen des substituierenden Agens entstand als überwiegendes Hauptprodukt das gesuchte wasserlösliche 1,3-Bis-[Piperidino-methyl]-azulen-dihydrochlorid (IV), aus dem mit 2n NaOH die ätherlösliche Base erhalten wurde.



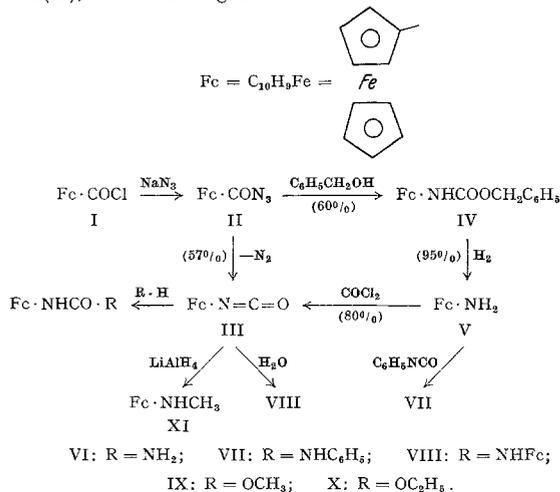
Versuche sind im Gange, diese Basen selbst oder ihre quarternären Derivate zur C-Alkylierung zu verwenden. Die Reaktion könnte nach einem Substitutionsmechanismus stattfinden, da der Azulenylmethylrest in ähnlicher Weise ein resonanzstabilisiertes Carboniumion ausbilden dürfte wie der Benzylrest in verschiedenen tertiären und quartären Basen⁴⁾.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Universität
W. TREIBS, M. MÜHLSTÄDT und K.-D. KÖHLER
Eingegangen am 30. April 1958

*) Über bi- und polyzyklische Azulene XXXIV.
1) Vgl. z. B. SCHEIBLI, K. G.: Diss. Zürich 1952. — 2) HELLMANN, H., u. G. OPITZ: Angew. Chem. 68, 269 (1956). — 3) STEWART, T. D., u. W. E. BRADLEY: J. Amer. Chem. Soc. 54, 4172 (1932). — 4) Vgl. HELLMANN, H.: Angew. Chem. 65, 473 (1953).

Ferrocenyl-isocyanat

Im Hinblick auf andere benzolanaloge Ferrocen-derivate¹⁾ und im Zusammenhang mit Untersuchungen über Isocyanate²⁾ schien es von Interesse, auch das Ferrocenyl-isocyanat(III) darzustellen. Die Synthese gelang, ausgehend vom Ferrocenyl-azid(II), auf zwei Wegen:



Ferrocenyl-chlorid(I)³⁾, nach Destillation im Hochvakuum kristallin erhalten (Schmp. 49 bis 52°), ließ sich mit aktiviertem Natriumazid in gegenüber der Literatur³⁾ stark verbesserter Ausbeute (73% gegenüber 26% d. Th., bezogen auf Ferrocen-monocarbonsäure) zum Azid(II) [Schmp. 84 bis 86° - Lit. Schmp.³⁾ 75°; IR-Banden in CCl₄ bei 2145 und 1696 cm⁻¹] umsetzen. Dieses konnte nun einerseits durch

kurzes Erhitzen in absolutem Toluol in das gewünschte Isocyanat(III) übergeführt oder andererseits nach³⁾ über das Urethan(IV) zum Ferrocenyl-amin(V) umgesetzt werden. Phosgenbehandlung des Hydrochlorides von V in siedendem Toluol lieferte ebenfalls (in 80%iger Ausbeute) das Ferrocenyl-isocyanat(III).

III läßt sich destillieren (0,1 Torr, 70 bis 80° Luftbadtemperatur); das Destillat erstarrt rasch und schmilzt von 36 bis 39°. Im IR-Spektrum (in CCl₄) zeigt es erwartungsgemäß starke Absorption bei 2265 cm⁻¹ (schwache Bande bei 2200 cm⁻¹); Phenylisocyanat^{2a)} absorbiert bei 2270 cm⁻¹. Absorption im UV (in Hexan) liegt bei 330 mμ (log ε = 2,16), bei 252 mμ (log ε = 3,56) tritt eine Schulter auf und im Sichtbaren ein breites Maximum bei 438 mμ (log ε = 2,15).

Das Ferrocenyl-isocyanat ist unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß haltbar und ähnelt — zumindest qualitativ — in seinem Reaktionsverhalten durchaus dem Phenylisocyanat. So konnten mit Ammoniak, Anilin und Ferrocenyl-amin(V) die entsprechenden Harnstoffe VI, VII und VIII (Zersetzungspunkte > 250°) erhalten werden, wovon sich der symmetrische N,N'-Diferrocenylharnstoff(VIII) auch durch Behandlung von III mit Wasser und der Ferrocenyl-phenylharnstoff(VII) auch aus V und Phenylisocyanat gewinnen ließen.

Umsetzung von III mit Methanol bzw. Äthanol führt zu den Urethanen IX bzw. X (Schmp. 145 bis 147° bzw. 90 bis 92°), wovon besonders der Methyl ester (IX) zur Charakterisierung des Isocyanates(III) geeignet ist. Reduktion des Isocyanates gab schließlich in Analogie zum Phenylisocyanat⁴⁾ das N-Methyl-ferrocenyl-amin(XI, Schmp. 55 bis 56°).

Die Analysen aller erwähnten Substanzen stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den berechneten Werten überein.

II. Chemisches Institut der Universität, Wien

K. SCHLÖGL und H. SEILER

Eingegangen am 10. Mai 1958

1) Siehe z. B. SCHLÖGL, K.: Österr. Chem.-Ztg 59, 93 (1958). — 2) a) DERKOSCH, J., K. SCHLÖGL u. H. WORDICH: Mh. Chem. 88, 35 (1957). — b) SCHLÖGL, K.: Naturwiss. 44, 466 (1957). — c) SCHLÖGL, K.: Mh. Chem. 89, 61 (1958). — 3) ARIMOTO, F. S., u. A. C. HAVEN jr.: J. Amer. Chem. Soc. 77, 6295 (1955). — 4) WESSELY, F., u. W. SWOBODA: Mh. Chem. 82, 621 (1951).

Eine Methode zur Erkennung phenolischer Körper auf Papierchromatogrammen

Der Nachweis phenolischer Körper ist bei stoffwechselchemischen Untersuchungen verschiedenster Art häufig notwendig. Um solche Verbindungen auf Chromatogrammen sichtbar zu machen, sind schon verschiedene Reaktionen beschrieben worden, z. B. mit methanolischem Fe^{III}-Chlorid¹⁾, Ammoniumvanadat (letzteres auch mit Nachbehandlung in NH₃-Atmosphäre¹⁾, diazotierte Sulfanilsäure¹⁾, MILLONS Reagenz²⁾, 2,6-Dichlorphenolindophenol, allein und im Gemisch mit Silbernitrat⁴⁾, Fe^{III}-Chlorid, frisch vor dem Gebrauch mit Kaliumferricyanid gemischt⁵⁾ u. a. m. Die Reagenzien zu 1) und 4) sind zwar leicht herstellbar, sie liefern jedoch teilweise wenig haltbare Chromatogramme, vielfach reagieren sie, wie auch 2), nicht mit allen Phenolen. MILLONS Reagenz ergibt zwar sehr deutliche Farbunterschiede und reagiert ziemlich universell mit haltbaren Farben, aber Herstellung und Handhabung bereiten viele Schwierigkeiten. Viele Vorteile zeigt zwar 5), doch erscheinen alle Phenole blau (Turnbulls Blau) auf mehr oder minder gefärbtem Untergrund. Außerdem ist zur Haltbarmachung eine Nachbehandlung und Wäsche nötig.

Bei unseren Untersuchungen über den Arbutinabbau haben wir deshalb ein Reagenz gesucht, das leicht herstellbar und zu verwenden ist und außerdem auf möglichst viele, auch in Parastellung substituierte Phenole mit deutlichen Farbunterschieden anspricht. Als geeignet erwies sich das schon seit langem für den Scharerschen Phosphatsetest der Milch⁶⁾ gebräuchliche 2,6-Dibromchinonchlorimid (Reagenz Merck Nr. 3035).

Man besprüht die trockenen Chromatogramme mit einer frisch bereiteten 0,3%igen methanolischen Lösung und trocknet entweder bei etwa 80° im Trockenschrank oder im Warmluftstrom des Föhnes. Einzelne Phenole treten sofort als violettrosa gefärbte Flecke auf. Nach Besprühen des Papiers mit einer 0,1%igen wäßrigen Lösung von Natriumbicarbonat verfärben sich die Flecke sofort sehr intensiv, und auch die vorher nicht sichtbaren Verbindungen erscheinen nunmehr sehr deutlich. Man läßt an der Luft trocknen. Das Papier