

with zirconium and pale pink with magnesium. In alkaline medium, cobalt produces violet colouring, nickel: bluish violet, copper: permanganate colour, cadmium: pink, palladium: violet, uranium (VI): pink and manganese: pink colouring. Insoluble precipitates are also obtained with lead, cobalt and zirconium, under selected conditions.

The nature of the complexes are being studied by various physical methods, like p_H titration, potentiometric, conductometric, thermometric, refractometric and spectrophotometric methods. Analytical possibilities of these compounds for the determination of the above metals are also being investigated. The details of the work will be published elsewhere.

The authors like to express their sincerest gratitude to Dr. N. RAY, Principal of this College, and Dr. S. K. SINHA, for their keen interest in the work.

Chemical Laboratory, Darjeeling Government College, Darjeeling, India

SACHINDRA KUMAR DATTA and PRAFULLANATH GHOSE
Eingegangen am 25. August 1958

¹⁾ WELCHER, F. J.: Organic Analytical Reagents, Vol. III. New York: D. van Nostrand Co. 1947. — ²⁾ STEIGMANN, A.: J. Soc. Chem. Ind. [London] 62, 42 (1943). — ³⁾ SHEETS, O., and M. GIEGER: Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7, 109 (1935). — ⁴⁾ CONN, L. W., and V. KARPENKO: Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 7, 15 (1935). — ⁵⁾ BRENNER, C.: Helv. chim. Acta 3, 90 (1920). — ⁶⁾ DATTA, S. K.: Anal. chim. Acta a) 15, 415 (1956); b) 16, 115 (1957); c) 15, 421 (1956).

Synthese von 6,5-, 6,6- und 6,7-Bicyclen mit N und O als Heteroatomen

Als Ausgangsmaterial diente 2-Piperidylcarbinol¹⁾ I. Dieses wurde umgesetzt:

1. über die Na-Verbindung mit Chlorkohlensäureester zum 2-Oxa-3-oxaindolizidin II, (Tetrahydrooxazol(1,2-c)piperidin-3-on), einem farblosen hygroskopischen Öl. $Kp_{0,08} = 96^\circ$. $C_8H_{11}NO_2$ (141,17). Ber.: C 59,59; H 7,85; N 9,93; O 22,67. Gef.: C 60,01; H 8,44; N 9,37; O 23,45.

2. mit Formaldehyd zum 2-Oxaindolizidin III (Tetrahydrooxazol(1,2-c)piperidin). Farblose Flüssigkeit. $Kp_{11} = 59$ bis 62° . Jodmethylat Schmp. 244 bis 247° u. Z. (aus Aceton). $C_8H_{11}NO_2$ (141,17). Ber.: C 59,59; H 7,85; N 9,93; O 22,67. Gef.: C 60,01; H 8,44; N 9,37; O 23,45.

3. mit Chloressigsäureäthylester zu 2-Oxa-3-oxochinolizidin IV (Oktahydroxyrid(2,1-c)oxazon-3). Farblose Flüssigkeit. $Kp_{0,25} = 110$ bis 111° . Pikrat Schmp. 208 bis 211° (aus Äthanol). $C_{14}H_{19}O_5N_3$ (384,4). Ber.: C 43,74; H 4,20; O 37,46; N 14,58. Gef.: C 43,47; H 4,42; O 38,00; N 14,09.

4. über die Na-Verbindung mit 1,3-Dibrompropan zum 1-Azabicyclo(0,4,5)-5-oxahendecan V. Farbloses Öl. $Kp_{12} = 105$ bis 106° . Jodmethylat, Schmp. 111 bis 112° (aus Aceton-Äther). $C_{10}H_{20}NO_2$ (297,118). Ber.: C 40,41; H 6,78; N 4,71; O 5,38; J 42,71. Gef.: C 40,63; H 6,85; N 4,86; O 5,66; J 42,34.

5. mit Äthylenbromhydrin zum N- ω -Oxyäthylen-2-piperidylcarbinol VI, einer farblosen Flüssigkeit. $Kp_{0,2} = 124$ bis 128° . Pikrat Schmp. 117 bis 118° (aus Benzol). $C_{14}H_{20}N_4O_9$ (388,33). Ber.: C 43,30; H 5,19; N 14,43; O 37,08. Gef.: C 44,08; H 5,32; N 14,37; O 36,28.

Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 165 bis 175° , 200–300 Torr ging VI unter Wasserabspaltung in 2-Oxachinolizidin²⁾ VII über. Farblose Flüssigkeit. $Kp_{15} = 78$ bis 80° . Pikrat Schmp. 209,5 bis $210,5^\circ$ u. Z. (aus Wasser) (Lit. 209,5 bis $210,5^\circ$). — Hydrochlorid Schmp. 231 bis 233° (aus Äthanol-Äther). — Goldsalz Schmp. 168 bis 170° (aus Wasser). — Jodmethylat Schmp. 267 bis 269° u. Z. (aus Aceton).

VII ließ sich auch aus 2-Picolylchlorid-HCl XIII und Mononatriumglykol darstellen. Dabei entstand (2-Picolyl)- ω -oxyäthyläther VIII als farbloses Öl. $Kp_{0,2} = 104$ bis 105° . Jodmethylat Schmp. 125 bis 127° (aus Äthanol-Äther). $C_9H_{14}NO_2$ (295,13). Ber.: C 36,62; H 4,78; N 4,75; O 10,84. Gef.: C 36,48; H 4,83; N 4,74; O 11,52.

Die katalytische Reduktion von VIII ergab (2-Pipecblyl)- ω -oxyäthyläther IX als farbloses Öl. $Kp_{0,2} = 96$ bis 97° . Hydrochlorid Schmp. 158 bis 159° (aus Äthanol-Äther). $C_8H_{18}NO_2$ (195,69). Ber.: C 49,10; H 9,27; N 7,16. Gef.: C 49,40; H 9,61; N 7,32.

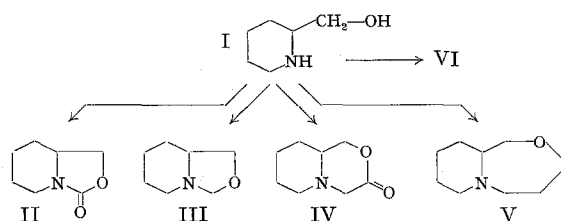
Nach Bromierung der OH-Gruppe konnte mit Na-alkoholat der Ring zu VII geschlossen werden. VIII konnte auch direkt bei 120 atm. und 200 bis 215° mit Raney Ni reduziert und zu VII cyclisiert werden. Als Nebenprodukt wurde

IX erhalten. Die Rf-Werte des auf den genannten Wegen hergestellten VII waren gleich. (Papier Schleicher u. Schüll 2043b mit 1,5%iger Zinkacetatlösung vorbehandelt, sek. Butanol: Wasser (6,5:1,5), entwickelt mit Dragendorffs Reagenz).

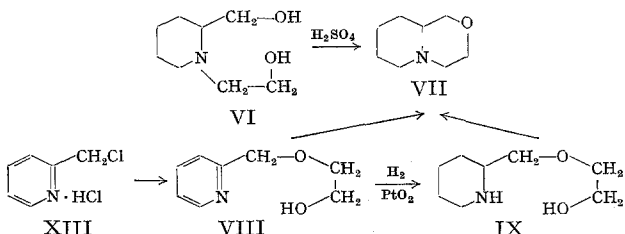
Der Schmp. der Jodmethylate lag zwischen 264 bis 269° , und die Mischschmp. zeigten keine Depressionen. Die IR-Spektren der Jodmethylate von VII waren identisch.

Zur Synthese des 3-Oxachinolizidins XI wurde β -(2-Pyridyl)äthanol³⁾ nach katalytischer Reduktion zu β -(2-Piperidyl)äthanol X mit Formaldehyd umgesetzt. XI bildete eine farblose Flüssigkeit. $Kp_{15} = 114$ bis 115° . Jodmethylat Schmp. 237 bis 238° u. Z. (aus Aceton). $C_9H_{18}NO_2$ (283,16). Ber.: C 38,17; H 6,41; N 4,95; O 5,65; J 44,91. Gef.: C 38,60; H 6,45; N 5,02; O 5,68; J 44,47.

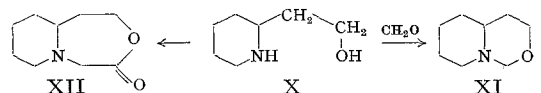
Wurde X mit Chloressigsäureäthylester umgesetzt, dann entstand 1-Azabicyclo (0,4,5)-3-oxo-4-oxahendecan (XII). Farblose Flüssigkeit. $Kp_{0,1} = 113$ bis 115° . Jodmethylat Schmp. 203 bis 204° u. Z. (aus Aceton). $C_{10}H_{18}NO_2$ (281,17). Ber.: C 38,60; H 5,83; N 4,50; O 10,28; J 40,79. Gef.: C 39,14; H 6,39; N 4,09; O 9,78; J 39,62.



I $\rightarrow$ II: Na/Cl $\cdot$ COOC $_2$ H $_5$. I $\rightarrow$ III: CH $_2$ O. I $\rightarrow$ IV: Cl $\cdot$ CH $_2$ $\cdot$ COOC $_2$ H $_5$. I $\rightarrow$ V: Br(CH $_2$) $_3$ Br. I $\rightarrow$ VI: HO(CH $_2$) $_2$ Br.



XIII $\rightarrow$ VIII: NaOCH $_2$ $\cdot$ CH $_2$ OH. VIII $\rightarrow$ VII: H $_2$ /Raney-Ni. IX $\rightarrow$ VII: NaOC $_2$ H $_5$ /OSBr $_2$.



X $\rightarrow$ XII: ClCH $_2$ $\cdot$ COOC $_2$ H $_5$.

Über die Einzelheiten wird an anderer Stelle berichtet.

Pharmazeutisches Institut der Universität, Bonn

MELANIE RINK und HUBERT WOLFGANG EICH

Eingegangen am 6. August 1958

¹⁾ RENSCHAW, R. R., M. ZIFF, B. BRODIE u. N. KORNBLUM: J. Amer. Chem. Soc. 61, 639 (1939). — ADKINS, H., u. A. A. PAVLIC: J. Amer. Chem. Soc. 69, 3040 (1947). — ²⁾ RINK, M., u. H. W. EICH: Naturwiss. 44, 584 (1957). — ³⁾ WINTERFELD, K., u. C. HEINEN: Liebigs Ann. Chem. 573, 85 (1951).

Synthese von N, N'-Dipiperidyl und N-Piperidyl-N'-pyrrolidin

Die Synthese von N, N'-Dipiperidyl I gelang auf zwei Wegen:

1. Beim Umsatz von 1,5-Dibrompentan mit Hydrazinhydrat wurde I als farbloses, dickflüssiges Öl gewonnen. $Kp_{11} = 102$ bis 103° . Rohausbeute 24%, Reinausbeute 18%. $n_D^{25} = 1,4824$.

Jodmethylat Schmp. 204° (aus Aceton). $C_{11}H_{23}N_2$ (310,23). Ber.: C 42,58; H 7,47; N 9,03. Gef.: C 42,93; H 7,43; N 8,89.

Pikrat Schmp. 153 bis 154° (aus Wasser). $C_{16}H_{28}O_7N_5$ (397,4). Ber.: C 48,35; H 5,83; N 17,62; O 28,18. Gef.: C 48,59; H 5,68; N 17,61; O 28,06.

2. Nitrosopiperidin II¹⁾ wurde mit naszierendem Wasserstoff zu Piperidylhydrazin III¹⁾ reduziert. Dieses lieferte mit

1,5-Dibrompentan I, $Kp_{18} = 104$ bis 105° . Rohausbeute 42%, Reinausbeute 30%. $n_D^{20} = 1,4838$.

Jodmethylat Schmp. 204° (aus Aceton). $C_{11}H_{23}N_2J$ (310,23). Ber.: C 42,58; H 7,47; N 9,03; J 40,91. Gef.: C 43,04; H 7,33; N 8,96; J 40,62.

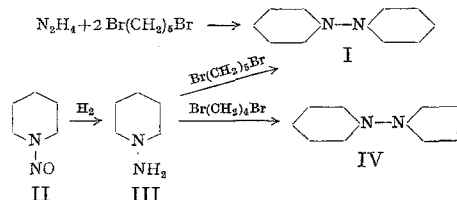
Pikrat Schmp. 153 bis 154° (aus Wasser).

Mischschmp. der Jodmethylate von I (Weg 1 und 2) 204° , der Pikrate 153 bis 154° .

Die IR Spektren der Jodmethylate von I waren identisch. Bei der papierchromatographischen Untersuchung wies I (Weg 1 und 2) den gleichen Rf Wert auf.

Wurde III mit 1,4-Dibrombutan umgesetzt, so bildete sich N-Piperidyl-N'-pyrrolidin IV als dickflüssiges Öl. $Kp_9 = 87$ bis 88° . Rohausbeute 33%, Reinausbeute 20%. Jodmethylat Schmp. 161° (aus Aceton). $C_{10}H_{21}N_2J$ (296,2). Ber.: C 40,55; H 7,14; N 9,45; J 42,84. Gef.: C 41,25; H 7,08; N 9,27; J 42,17.

Pikrat Schmp. 132 bis 133° (aus Wasser). $C_{15}H_{21}O_7N_5$ (383,37). Ber.: C 46,99; H 5,52; N 18,27; O 29,21. Gef.: C 46,71; H 5,61; N 18,05; O 29,03.



Über die Einzelheiten wird an anderer Stelle berichtet.

Pharmazeutisches Institut der Universität, Bonn

MELANIE RINK und ROSEMARIE LUX

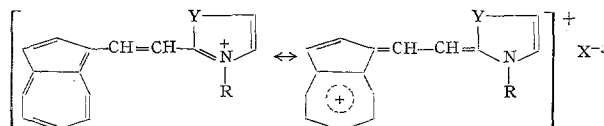
Eingegangen am 6. August 1958

¹⁾ KNORR, L.: Liebigs Ann. Chem. 221, 299 (1883).

Darstellung von Azulenstyryl-Farbstoffen

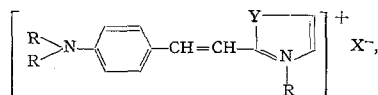
Durch Vilsmeier-Reaktion gelingt es leicht, eine Aldehyd- oder Ketogruppe in die 1- bzw. 3-Stellung des Azulens einzuführen, wie erstmalig W. TREIBS¹⁾ und kurz darauf K. HAFNER²⁾ feststellten. Vor kurzem veröffentlichte C. JUTZ³⁾ eine vinyloge Vilsmeier-Reaktion beim Azulen. Dabei erhielt er Azulenpolyenale in guten Ausbeuten.

Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf äquimolare Mengen Azulen und 2-Formylmethyl-Verbindungen von N-haltigen Heterocyclen in einem geeigneten Lösungsmittel entstehen in guten Ausbeuten tieffarbige Farbsalze, welche als in Wasser schwer lösliche Salze, z. B. als Perchlorate, erhalten werden können. Die Konstitution der Farbstoffe kann durch folgende Grenzstrukturen dargestellt werden:



wobei R einen Alkylrest, z. B. $-CH_3$ oder $-C_2H_5$, X einen Säurerest, z. B. ClO_4^- und Y = S, = Se, $-CH=CH-$ oder $=C(CH_3)_2$ bedeuten.

Vergleicht man diese Farbstoffe mit bekannten Farbstoffen der Styrylreihe⁴⁾, z. B.



wobei R, X und Y dasselbe wie oben bedeuten, so fällt eine gewisse Ähnlichkeit der Farbstoffe auf. Das p-Di-N-alkylanilin ist in den Azulenstyryl-Farbstoffen durch Azulen ersetzt. Es ist durchaus zu erwarten, daß auch mit 4-Formylmethyl-Verbindungen N-haltiger Heterocyclen die Reaktion in gleicher Weise verläuft.

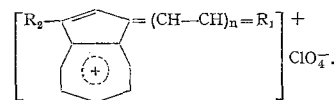
Statt des unsubstituierten Azulens können auch substituierte Azulene zur Reaktion gelangen, sofern mindestens eine 1-(bzw. 3-)Stellung unsubstituiert ist. Nitroazulene gehen die Reaktion nicht ein.

Farbstoffe mit längerer Polymethinkette können aus den von C. JUTZ³⁾ beschriebenen Azulenpolyenalen und quarter-

nierten 2-alkylsubstituierten N-Heterocyclen in alkoholischer Lösung durch basische Kondensationsmittel, wie Triäthylamin oder Piperidin, in guter Ausbeute gewonnen werden.

Die Farbstoffe sind den in der Photographie als Sensibilisatoren verwendeten Farbstoffen verwandt, haben jedoch stark desensibilisierende Wirkung auf die photographische Halogensilber-Emulsion.

Beispielsweise wurden folgende Farbstoffe erhalten:



R_1	R_2	n	Fp (°C)	Lösungs- farbe in Methanol
N-Äthylbenzthiazolin . . .	H	1	258—259 (Z)	rot
5,6-Dimethyl-N-äthylbenz- thiazolin	H	1	295—297 (Z)	rot
N-Äthylbenzselenaolin . .	H	1	276 (Z)	rot
1,3,3-Trimethylindolin . .	H	1	243—245 (Z)	rotviolett
1,3,3,5-Tetramethylindolin .	H	1	240 (Z)	rotviolett
N-Äthylbenzthiazolin . . .	CH_3CONH	1	284 (Z)	blauviolett
N-Äthylbenzthiazolin . . .	H	2	193—195	blau

VEB Filmfabrik AGFA, Wolfen,

Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität,
Leipzig

E.-J. POPPE und W. TREIBS

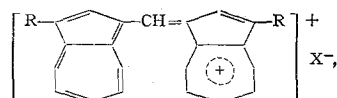
Eingegangen am 18. August 1958

¹⁾ TREIBS, W., A. HIEBSCH u. H. J. NEUBERT: Naturwiss. 44, 352 (1957). — ²⁾ HAFNER, K., u. C. BERNHARD: Angew. Chem. 69, 533 (1957). — ³⁾ JUTZ, C.: Angew. Chem. 70, 270 (1958). — ⁴⁾ EDER, J.M.: Ausf. Handbuch der Photographie, Bd. III, Teil 3, S. 80f. DRP 394744 und 395666.

Darstellung von stickstofffreien Azulenmonomethin-Farbstoffen

Der soeben erschienene Vortragsbericht von K. HAFNER¹⁾ veranlaßt uns zur Mitteilung von Ergebnissen auf dem Gebiet der Azulenchemie. K. HAFNER beschreibt die Synthese von Azulenpolymethin-Farbstoffen aus Azulenaldehyden und Azulen unter den gleichen Bedingungen wie bei der Vilsmeier-Reaktion.

Wir erhielten den gleichen Farbstofftyp auf anderem Wege durch Umsetzung von Azulen mit Orthoameisensäuretriäthylester oder Orthothioameisensäureestern in einem geeigneten Lösungsmittel unter Verwendung von Phosphoroxychlorid als Kondensationsmittel. Die Reinigung der Farbstoffe stieß bisher noch auf Schwierigkeiten, da die Farbstoffe instabil sind. Es wurden folgende Verbindungen erhalten:



wobei R H oder CH_3CONH und X Cl^- oder ClO_4^- bedeuten.

Eine Übertragung der Reaktion auf andere Orthoester gelang nicht, wahrscheinlich infolge Instabilität der Farbstoffe, bisher.

Die Farbstoffe sind den Monomethincyanin-Farbstoffen verwandt, mit dem Unterschied, daß die Molekel keine Heteroatome enthält. Sie sind ebenso wie die in vorstehender Mitteilung beschriebenen Styrylfarbstoffe starke Desensibilisatoren für photographische Halogensilber-Emulsionen.

VEB Filmfabrik AGFA, Wolfen,

Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität,
Leipzig

G. BACH, E.-J. POPPE und W. TREIBS

Eingegangen am 18. August 1958

¹⁾ HAFNER, K.: Angew. Chem. 70, 413 (1958). — Vgl. Jutz, C.: Chem. Ber. 91, 856 (1958).

Eine neue Methode zur Bestimmung der Steroide mit einer Δ_4 -3-Keto-Gruppe mit Blautetrazolium

Das Blautetrazolium (BT) wird in alkalischem Milieu in Gegenwart reduzierender Substanzen reduziert. Die hierbei entstehenden Formazane sind blaue Pigmente, die wasserunlöslich, aber in Methanol, Äthanol und einer Reihe anderer organischer Lösungsmittel löslich sind. Da die meisten