

till at the equivalence point a marked upward jump is obtained. The potential assumes steady values after each addition of the reagent. The titrations were carried out at several temperatures and it was noted that at temp. 5°, 15° and 30° C and with concentrated solutions of reactants, the results were very accurate (Fig. 1). In dilute solutions and at temp. above 30° C, no satisfactory results were obtained. E. M. F. almost remains constant and no appreciable break in potential is observed at the end point.

The method of potentiometric titration is simple and rapid and under certain conditions of temperature and concentration, affords a quantitative method for the determination of primary aromatic amines such as aniline and p-toluidine. The method has been extended to other primary aromatic amines and the results will be communicated shortly.

Chemical Laboratories, Government College, Kota (Rajasthan)
R. S. SAXENA and C. S. BHATNAGAR

Eingegangen am 2. Oktober 1957

¹⁾ MULLER, E., and E. DACHSALT: Z. Elektrochem. 31, 662 (1925).

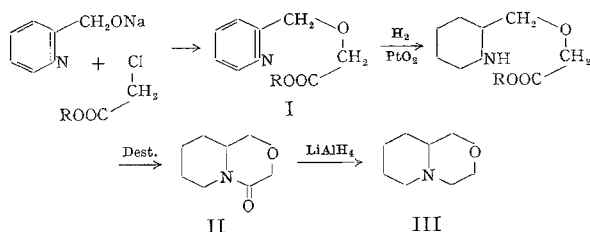
Synthese des 2-Oxachinolizidins [Octahydropyrido-(2.1.c)-oxazin]

Die Natriumverbindung des 2-Pyridylcarbinols wurde mit Chloressigsäureäthylester zum (2-Picoly)-2-carbäthoxymethyläther I, $Kp_{0,07} = 99$ bis 101° , einem gelben Öl, umgesetzt.

Pikrat, Schmp. 84 bis $84,5^\circ$. $C_{16}H_{16}O_{10}N_4$ (424,32). Ber.: C 45,28; H 3,78; N 13,21; O 37,76. Gef.: C 45,15; H 3,84; N 13,20; O 37,60.

Nach der katalytischen Reduktion zum (2-Pipecolyl)-2-carbäthoxymethyläther erfolgte bei der Destillation Ringschluß zum 2-Oxa-4-oxachinolizidin II, einem farblosen Öl, $Kp_{0,07} = 95$ bis 98° , das nach der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in 2-Oxachinolizidin III, ein farbloses Öl, überging. $Kp_{15} = 78$ bis 80° .

Pikrat Schmp. 209,5 bis $210,5^\circ$. $C_{14}H_{18}N_4O_8$ (360,32). Ber.: C 45,41; H 4,87; N 15,13; O 34,59. Gef.: C 46,09; H 4,88; N 14,86; O 34,35.



Pharmazeutisches Institut der Universität, Bonn

MELANIE RINK und HUBERT EICH

Eingegangen am 16. September 1957

Oxydation von Cadaverin zu Anabasin

Anabasin (β -Pyridyl- α -piperidin) ist das Hauptalkaloid von Anabasis aphylla und kommt in verschiedenen Nicotiana-Arten vor. Wird Cadaverin in Gegenwart eines Erbsenextrakts bei 25° und pH 7 durch Luft oxydiert, so entsteht Anabasin neben anderen Oxydationsprodukten. Die Bildung des Alkaloids erfolgt über folgende Stufen:

Cadaverin $\rightarrow$ ω -Amino-valeraldehyd $\rightarrow$ Piperidein $\rightarrow$ Tetrahydro-anabasin $\rightarrow$ Anabasin.

Die partielle Desaminierung wird durch eine gruppenspezifische Diaminoxidase bewirkt. Ringschluß zur zyklischen Schiffchen Base und ihre Dimerisierung verlaufen bei pH 7 spontan. Für die Aromatisierung der letzten Stufe ist ein Katalysator verantwortlich, der im Erbsenextrakt an hochmolekulare Substanzen gebunden ist und durch Säurebehandlung (pH 5) dialysabel wird. Dieses oxydierende System besteht aus zwei Komponenten, die sich an Ionen-Austauschern trennen lassen. Eine dieser Komponenten ist durch Mangan-Ionen zu ersetzen. Alle anderen geprüften Kationen sind inaktiv. Das aus Tetrahydro-anabasin mit dem oxydierenden Faktor gebildete Alkaloid erwies sich chromatographisch als identisch mit Anabasin und wurde als Dipikrolonat charakterisiert. Bei der langsamen Autoxydation ohne Erbsenextrakt entsteht kein Anabasin.

Über die Einzelheiten unserer Arbeit werden wir andernorts berichten.

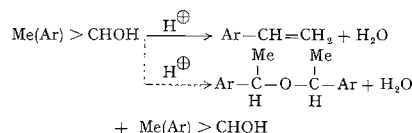
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Karlsruhe

K. HASSE und P. BERG

Eingegangen am 3. Oktober 1957

Beobachtungen über den Verlauf der Dehydratisierung von Arylmethylcarbinolen

Bekanntlich liefert die säurekatalysierte Dehydratisierung von Arylmethylcarbinolen bereits unter relativ milden Reaktionsbedingungen die entsprechenden Vinylverbindungen. Neben den allgemein in vorzüglicher Ausbeute entstehenden Vinylverbindungen wurde jedoch gelegentlich die Bildung symmetrischer Carbinoläther sowohl während der Dehydratisierung als auch bereits bei der durch Grignard-Reaktion vorgenommenen Carbinolherstellung beobachtet und dem Eintreten von Nebenreaktionen zugeschrieben^{1), 2), 3)}:

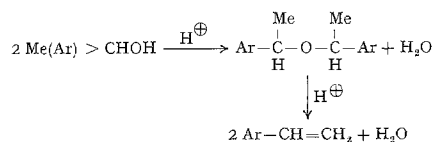


Wir haben bei der durch geringe Mengen von Kaliumbisulfat oder p-Toluolsulfosäure beschleunigten Dehydratisierung des Methyl-(2,5-dimethylphenyl)-carbinols festgestellt, daß nach Abspaltung der Hälfte der theoretisch zu erwartenden Wassermenge der α, α' -Di-(2,5-dimethylphenyl)-diäthyläther in praktisch quantitativer Ausbeute isoliert werden kann, ohne daß nennenswerte Anteile des 2,5-Dimethylstyrols auftreten. Die Reaktionsbedingungen: Temperatur $\leq 100^\circ$, Druck beliebig zwischen 760 und 12 Torr, Stickstoffatmosphäre. Der symmetrische Carbinoläther ($C_{20}H_{26}O$) kristallisiert aus Äthanol in weißen Prismen oder Tafeln; F. 92 bis $92,5^\circ$; Molgewicht: ber. 282,2, gef. 285 (Beckmann); Elementaranalyse: ber.: C = 85,04%; H = 9,29%; gef.: C = 84,8%; H = 9,3%.

Der Carbinoläther wird zweckmäßig bei um 20 bis 30° höherer Temperatur und sonst gleichen Reaktionsbedingungen in 2 Mol 2,5-Dimethylstyrol und 1 Wasser gespalten. Die Ausbeute an 2,5-Dimethylstyrol beträgt 90 bis 92% . Der verbleibende Rückstand besteht aus polymerem 2,5-Dimethylstyrol.

Ganz analog verhalten sich bei der Dehydratisierung nicht kernsubstituierte Arylmethylcarbinole: Methylphenylcarbinol bzw. Methyl- α -naphthylcarbinol liefern als bequem abfängbare primäre Dehydratisierungsprodukte α, α' -Diphenyldiäthyläther bzw. α, α' -Di- α -naphthyldiäthyläther ($C_{24}H_{22}O$), aus Äthanol weiße Nadeln, F. 106 bis 107° ; Molgewicht: ber. 326,4, gef. 324 (Beckmann); Elementaranalyse: ber.: C = 88,3%; H = 6,80%; gef.: C = 88,5%; H = 6,5%.

Wir haben diese Beobachtungen in einer Reihe von Styrolsynthesen bestätigt gefunden. Es erscheint somit sicher, daß bei der Dehydratisierung eines Arylmethylcarbinols der symmetrische Carbinoläther als definierte Zwischenstufe auftritt. Er kann praktisch quantitativ abgefangen werden, solange seine Bildungsgeschwindigkeit genügend groß ist gegenüber der Geschwindigkeit seines Zerfalls, d.h. bei Reaktionstemperaturen $\leq 100^\circ$. — Für den Dehydratisierungsverlauf ergibt sich demnach folgende Formulierung:



Über die Kinetik der Dehydratisierung wird in einer späteren Mitteilung berichtet.

Werkstoff-Hauptlaboratorium der Siemens & Halske AG, Berlin

WOLFGANG KLEEGER und GÜNTER SUCHARDT

Eingegangen am 7. Oktober 1957

¹⁾ EMERSON, W.S.: Chem. Reviews 45, 347 (1949). — ²⁾ MARVEL, C.S., u. D.W. HEIN: J. Amer. Chem. Soc. 70, 1895 (1948). — ³⁾ FRANK, R.L., u. a.: J. Amer. Chem. Soc. 68, 1365 (1946).

1-Thia-naphthalin-perchlorat

Unsubstituierte Grundkörper einfacher Thia-Aromaten sind bisher unzugänglich gewesen zum Unterschied von den Sauerstoff-Analogen, deren einfachster Vertreter, das Pyrylium-perchlorat, kürzlich von KLAGES und TRÄGER¹⁾ dargestellt werden konnte. Auf folgendem Wege gelang die Darstellung des einfachsten zweikernigen Vertreters (III):

Das 1-Thio-chromanon-(4)²⁾ ließ sich durch Lithium-alanat glatt zum 1-Thio-chromanol (I), Schmp. 68 bis 69° reduzieren, welches, mit Diphosphorpentoxyd im Vakuum erhitzt,