

OH-Gruppe zugänglich ist; aus Ferrocenyl-methyl-carbinol erhielt man in 50%iger Ausbeute monomeres Vinyl-ferrocen (Schmp. 45 bis 48°)<sup>1b)</sup>, 2). (Unter den gleichen Bedingungen entstand aus Phenyl-methyl-carbinol kein Styrol.) Es scheint, besonders was die Einfachheit der Synthese dieser interessanten Verbindung betrifft, unsere Darstellung den bisher beschriebenen Methoden [Pyrolyse des Carbinols oder seines Acetates mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 200°: Ausbeuten 21 bzw. 56%<sup>1b)</sup>; Behandlung von Fc·CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> J<sup>-</sup> mit Lauge: 3%<sup>2)</sup>] überlegen zu sein.

Eine Stütze für die Annahme, daß die leichte Dehydratisierbarkeit auf die große Bildungstendenz und Stabilität von Ferrocenyl-carbenium-Ionen<sup>3)</sup> vom Typ Fc·C<sup>+</sup> zurückzuführen sein dürfte (E1-Mechanismus), erblicken wir in der Umsetzung von Fc·CH<sub>2</sub>OH<sup>4)</sup> mit (saurem) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wobei wir in der Wärme (sehr wahrscheinlich durch elektrophile Substitution durch das intermediär anzunehmende Kation Fc·CH<sub>2</sub><sup>+</sup>) ein polymeres Produkt (—Fc·CH<sub>2</sub>—)<sub>n</sub> erhielten, während Reaktion bei Zimmertemperatur in guten Ausbeuten den Bisferrocenylmethyl-äther (Fc·CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>·Fc, Schmp. 134 bis 136°)<sup>4)</sup> lieferte.

Ähnliche Ergebnisse, d.h. Ätherbildung erhielt man im Falle der heteroannularen Glykole Fc(CHOH·CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und Fc(CHOH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, wobei die überbrückten zyklischen Äther I und II (Schmp. 102 bis 103° bzw. 197 bis 198°) entstanden, die auch aus den Glykolen mit p-Toluolsulfochlorid in der Hitze erhalten werden konnten<sup>5)</sup>. Beim erstgenannten Glykol bildete sich mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (besonders in der Wärme) bis gegen 25% des instabilen 1,1'-Divinyl-ferrocens Fc(CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, das nach Hydrierung als Diäthylferrocen (n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5765) identifiziert wurde.

Vom symmetrischen Bis-ferrocenyl-glykol Fc·CHOH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHOH·Fc (Schmp. 145 bis 149°), das durch oxydative Kupplung von Fc·CHOH·C≡CH und Hydrierung des entsprechenden Diacetylen-glykols zugänglich war, gelangte man über die ungesättigte Verbindung (Fc·CH=CH·CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—)<sub>2</sub> zum 1,6-Diferrocenyl-hexan. Beide Verbindungen sind viskose Öle, die durch ihr IR-Spektrum charakterisiert wurden.

Experimentelle Details und weitere Ergebnisse der Dehydratisierung von Ferrocenyl-carbinolen mit saurem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden im Zusammenhang mit Untersuchungen über Ferrocenyl-äthynyl-carbinole in den Mh. Chem. veröffentlicht werden.

Für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Regierung der USA bestens.

Organisch-chemisches Institut der Universität, Wien

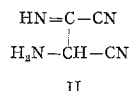
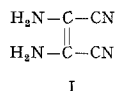
K. SCHLÖGL und A. MOHAR

Eingegangen am 16. Januar 1961

1) a) RIEMSCHEIDER, R., u. D. HELM: Chem. Ber. 89, 155 (1956). — b) ARIMOTO, F.S., u. A.C. HAVEN jr.: J. Amer. Chem. Soc. 77, 6295 (1955). — 2) LEDNICKER, D., u. CH. R. HAUSER: J. Org. Chemistry 24, 43 (1959). — 3) Siehe z.B.: RICHARDS, J.H., u. E.A. HILL: J. Amer. Chem. Soc. 81, 3484 (1959). — TRIFAN, D.S., u. R. BACSKAI: Tetrahedron Letters 1960, No. 13, 1. — 4) SCHLÖGL, K.: Mh. Chem. 88, 601 (1957). — 5) Siehe hierzu auch die Darstellung von 1,1'-(Dimethylenoxy)-ferrocen: RINEHART jr., K.L. et al.: J. Amer. Chem. Soc. 82, 4111 (1960).

#### Zur Konstitution der tetrameren Blausäure

Für die tetramere Blausäure werden zwei Strukturen diskutiert, das symmetrische Diamino-maleinsäure-dinitril (I)<sup>1)</sup> und das unsymmetrische Amino-imino-bernsteinsäure-dinitril (II)<sup>2)</sup>.



Für die unsymmetrische Struktur II haben vor allem HINKEL und WATKINS<sup>3)</sup> einen triftigen Beweis beigebracht, da es ihnen gelang, mit der rechtsdrehenden D-Campfersulfonsäure ein stark linksdrehendes Salz zu erhalten und damit eine optische Aktivierung wahrscheinlich zu machen, was nur mit der Struktur II zu vereinbaren ist. Andererseits haben physikalisch-chemische Untersuchungen (UV- und IR-Spektren) in neuerer Zeit gezeigt, daß die tetramere Blausäure nur die Struktur I haben kann<sup>4)</sup>.

Wenn man nun die Ergebnisse von HINKEL und WATKINS genauer betrachtet, so läßt sich folgendes feststellen: Die tetramere Blausäure gibt mit (+)-D-Campfer-β-sulfonsäure ein rechtsdrehendes Salz, das beim Erhitzen in siedendem Essigester in ein viel höher schmelzendes und stark links-

drehendes Salz übergeht. Aus diesem linksdrehenden Salz läßt sich aber nur die inaktive Base isolieren. Es sieht also so aus, als ob durch das Erhitzen eine „asymmetrische Umlagerung II. Art“ eingetreten wäre, was man als Beweis für eine optische Aktivierung werten kann.

Einen ähnlichen Effekt haben nun SCHREIBER und SHRINER<sup>5)</sup> bei aromatischen Aminen beobachtet. Salze der (+)-D-Campfer-β-sulfonsäure mit p-Phenylendiamin, mit p-Nitroanilin und auch mit Anilin selbst zeigen in Lösung Mutarotation, die Rechtsdrehung geht im Laufe der Zeit in eine starke Linksdrehung über. Eine asymmetrische Umlagerung kommt dafür nicht in Frage. SCHREIBER und SHRINER konnten beweisen, daß diese Mutarotation auf die Bildung von Ketimin zurückzuführen ist, indem sie Ketimine aus (+)-D-Campfer-β-sulfonsäure und primären aromatischen Aminen darstellten, die starke Linksdrehungen aufwiesen. Sekundäre aromatische Amine zeigen dementsprechend einen solchen Effekt nicht, aber auch bei Salzen mit primären aliphatischen Aminen treten derartige Mutarotationserscheinungen nicht auf. I wird man nun nicht mit einem aliphatischen, sondern eher mit einem aromatischen o-Diamin vergleichen. o-Phenylendiamin wiederum gab, wie wir feststellen konnten, mit 2 Mol (+)-D-Campfer-β-sulfonsäure in Methanol zunächst eine Drehung von  $[M]_D^{25} + 141,5^\circ$ , die nach 2 Std schon bei  $-71^\circ$  lag. Eine weitere Beobachtung war in diesem Falle wegen starker Verfärbung der Lösung nicht möglich. Es ist deshalb außerordentlich wahrscheinlich, daß das linksdrehende Salz der tetrameren Blausäure in Wirklichkeit ein Ketimin ist und keine „asymmetrische Umlagerung II. Art“ vorliegt. Damit entfällt der Nachweis einer optischen Aktivierung, und der eingangs genannte Beweis für die Struktur II der tetrameren Blausäure wird gegenstandslos, so daß man diese Struktur nicht mehr zu diskutieren braucht.

Das Beispiel zeigt andererseits, daß man bei der Auswertung von Mutarotationserscheinungen und von „asymmetrischen Umlagerungen II. Art“ bei Salzen der (+)-D-Campfer-β-sulfonsäure mit primären Aminen sehr vorsichtig sein muß, wenn es nicht gelingt, das primäre Amin selbst in optisch aktiver Form zu erhalten.

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Hannover

W. THEILACKER

Eingegangen am 25. Januar 1961

4) GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, E.: Roczn. Chem. 8, 165 (1928). — Chem. Abstr. 22, 4475 (1928). — 5) HINKEL, L.E., G.O. RICHARDS u. O. THOMAS: J. Chem. Soc. [London] 1937, 1432. — 6) HINKEL, L.E., u. T.I. WATKINS: J. Chem. Soc. [London] 1940, 1206. — 7) WEBB, R.L., S. FRANK u. W.C. SCHNEIDER: J. Amer. Chem. Soc. 77, 3491 (1955). — BREDERECK, H., G. SCHMÖTZER u. H.-J. BECHER: Liebigs Ann. Chem. 600, 87 (1956). — 8) SCHREIBER, R.S., u. R.L. SHRINER: J. Amer. Chem. Soc. 57, 1306, 1445, 1896 (1935).

#### Synthese des 10-Methylchinolizidins

1-Brom-4-phenoxybutan (II) wurde nach M. HAMDARD<sup>1)</sup> aus 1,4-Dibrombutan I und Phenol in wäßrig-alkalischer Lösung in 60%iger Ausbeute (Lit. 80%) dargestellt. — Kp.<sub>12</sub> = 145 bis 147° (Lit. Kp.<sub>18</sub> = 153 bis 156°); Schmp. 39 bis 40° (Isopropanol) (Lit. 41°).

II ließ sich in Toluol mit Propiophenon bei Gegenwart von Natriumamid zu Phenyl-1-(ω-phenoxybutyl)-äthylketon III kondensieren, Ausbeute 60 bis 90% d. Th. — Kp.<sub>0.07</sub> = 162 bis 165° (Kolonne). C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub> (282,39). Ber.: C 80,80; H 7,85; O 11,35. Gef.: C 80,42; H 8,05; O 11,49.

Dinitrophenylhydrazon von III, Schmp. 91 bis 93° (Äthanol) gelbe Kriställchen. C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (462,51). Ber.: C 64,90; H 5,67; N 12,1; O 17,35. Gef.: C 64,87; H 6,18; N 11,55; O 17,36.

III wurde mit einem Mol Brom-phenoxybutan in Toluol gelöst durch Natriumamid zu 1,1-Di-(ω-phenoxybutyl)-äthylphenylketon IV umgesetzt. Ausbeute = 62% d. Th. Dickflüssiges Öl, Kp.<sub>0.15</sub> = 215 bis 220°, das bei längerem Stehen der n-propanolischen Lösung im Eisschrank mikrokristallin erstarrte, Schmp. 45 bis 46° (n-Propanol). C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub> (430,5). Ber.: C 80,80; H 7,95; O 11,16. Gef.: C 80,31; H 7,95; O 12,00.

Dinitrophenylhydrazon, hellgelbes Pulver, Schmp. 77 bis 78° (n-Propanol). C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (610,72). Ber.: C 68,80; H 6,27; N 9,16; O 15,75. Gef.: C 68,80; H 6,23; N 9,16; O 15,93.

Wurde IV mit 1,1 bis 1,2 Mol Natriumamid in absolut. Toluol erhitzt und anschließend mit der berechneten Menge Wasser versetzt, so fand Austausch der Phenyl- gegen die Aminogruppe statt unter Bildung von α, α'-Di-(ω-phenoxy-

butyl)-propionamid V. Ausbeute maximal 72% d. Th. Feinkristallines Pulver, Schmp. 124 bis 126° (Benzol).  $C_{28}H_{37}NO_3$  (369,5). Gef. Mol.-Gew. 321 (Aceton). Ber.: C 74,80; H 8,44; N 3,78; O 12,98. Gef.: C 74,62; H 8,33 (8,47); N 3,07 (3,77); O 13,69. Bei Trocknen über  $P_2O_5$  im Hochvakuum (100°) 0,77% Gewichtsverlust (nach 3 Std, Trocknung bis zur Gewichtskonstanz).

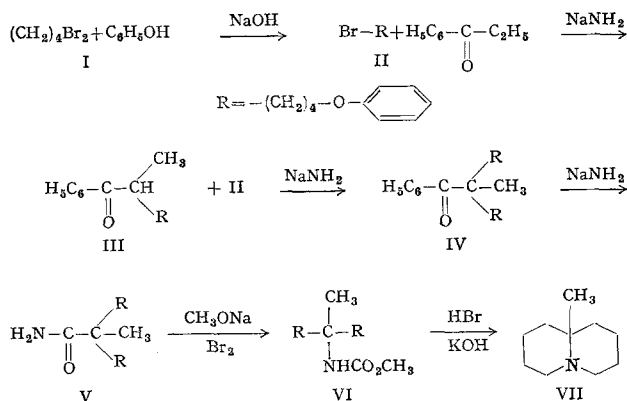
V ließ sich bei Gegenwart von Natriummethylat in einer Anisol-Methanol-Lösung durch Zutropfen von Brom in 1,1-Di( $\omega$ -phenoxybutyl)-äthyl-carbaminsäuremethylester VI überführen. Derbe Kristalle, Schmp. 90 bis 92°, Ausbeute 55% d. Th. (Methanol).  $C_{24}H_{33}NO_4$  (399,5). Ber.: C 72,20; H 8,33; N 3,53; O 16,00. Gef.: C 71,93; H 8,28; N 3,68 (3,89); O 15,96.

Beim 12stündigen Erhitzen von VI mit 48%iger Bromwasserstoffsäure auf 120° trat Ätherspaltung und Verseifung ein. Das bromwasserstoffsäure Salz des 5-Methyl-5-amino- $\omega$ , $\omega'$ -dibromnonans schloß beim Behandeln mit Alkali den Ring zum 10-Methylchinolizidin VII, Ausbeute 15,6% d. Th. Leicht bewegliche farblose Flüssigkeit, Kp.<sub>12</sub> = 70 bis 73° von anisähnlichem, später aminartigem Geruch.  $n_D^{20} = 1,4761$  (Lit.  $n_D^{20} = 1,4859$ );  $n_D^{25} = 1,4785$ ;  $n_D^{35} = 1,4807$ .  $C_{10}H_{19}N$  (153,27). Ber.: C 78,40; H 12,49; N 9,12. Gef.: C 78,61; H 12,47; N 9,07.

**Pikrat** (Methanol) Schmp. 261° u. Zers. (Koflerbank) Linstromapparatur: Zers. ab 240°, Lit. 259,5 bis 261,5°<sup>2)</sup>.  $C_{16}H_{22}N_4O_7$  (382,38). Ber.: C 50,30; H 5,8; N 14,65; O 29,30. Gef.: C 51,03; H 6,0; N 14,32; O 28,90.

**Pikrolonat** Schmp. 241,5 bis 242,5° Zers. (Lit. 244,5 bis 245,5° Zers.)<sup>2)</sup>. Spröde Kriställchen, rötlichgelb.  $C_{20}H_{27}N_5O_5$  (418,48). Ber.: C 57,40; H 6,52; N 16,80; O 19,18. Gef.: C 57,36; H 6,59; N 16,80; O 19,43.

Im Papierchromatogramm der freien Base war nur ein Flecken sichtbar, das IR-Spektrum zeigte eine CH-Schwingung bei 3,44  $\mu$ .



Das auf dem obigen Wege dargestellte VII stimmt mit dem von N. J. LEONARD u. Mitarb.<sup>2)</sup> durch Dehydrierung von Chinolizidin mit Mercuriacetat und anschließende Grignardierung des Dehydroproduktes erhaltenen VII im Kp. (Kp.<sub>20</sub> = 95 bis 96°), im Schmp. des Pikrates und Pikrolonates überein. Ein IR-Spektrum war nicht angegeben, daher war ein Vergleich nicht möglich.

Über die Einzelheiten wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

Pharmazeutisches Institut der Universität, Bonn

KARL WINTERFELD und HORST MEYER

Eingegangen am 18. Januar 1961

<sup>1)</sup> HAMDARD, M.: Diss. Bonn (Naturw. Fak.) 1958. — <sup>2)</sup> LEONARD, N. J., A. S. HAY, R. W. FULLMER u. V. W. GASH: J. Amer. Chem. Soc. 77, 439 (1955).

#### Zwei Formen von Ni(II)- $\beta$ -Diketonverbindungen

Beim Umkristallisieren der von C. MUSANTE<sup>1)</sup> beschriebenen grünen Nickelverbindung Ni(II)-bis-Dibenzoylmethan,  $(C_{15}H_{11}O_2)_2Ni$ , in Xylol erhielten wir in der Wärme eine braune Lösung, welche beim Erkalten grün wurde. Der Vorgang ist reversibel: Die in der Kälte grüne Lösung der Verbindung liefert in der Wärme eine braune Lösung.

Wir fanden, daß sich aus der heißen braunen Lösung braune glänzende Kristalle gewinnen lassen, welche mit der bisher bekannten kristallinen grünen Form analytisch scharf übereinstimmen.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes der braunen Kristalle beobachteten wir (unter dem Mikroskop sehr eindrucksvoll) ab 212° C Grünfärbung des Kristallgefüges und Übergang in die grüne Form der Verbindung, welche durch weiteres Erhitzen bei 281 bis 283° C schmilzt. Derselbe Schmelzpunkt findet sich auch beim Erhitzen der normalen grünen Form von Zimmertemperatur an aufwärts, ohne daß hierbei die braune Form auftritt. (Der Schmelzpunkt der grünen Form wurde von C. MUSANTE<sup>1)</sup> mit 280° C angegeben.)

Die Existenz einer zweiten — bislang von uns nur aus Lösung isolierten — braunen Form der Ni(II)-Dibenzoylmethan-Verbindung ist im Sinne der üblichen Isomeriearten nicht ohne weiteres erklärbar. Wir möchten die braune Verbindung einstweilen als „metastabile Hochtemperatur-Form“ ansprechen, welche etwa durch unterschiedliche Konfiguration bzw. unterschiedliche Orbitale in der Koordinationssphäre  $[NiO_4]$  zustandekommen kann, worüber magnetische Messungen an beiden Formen Aufschluß geben sollen. Unsere Vermutung wird durch die Untersuchungen von S. SHIBATA<sup>2)</sup>,<sup>3)</sup> am Ni(II)-bis-Acetylaceton unterstützt.

Die Existenz zweier Formen einer Nickel- $\beta$ -Diketonverbindung (grün bzw. braun) ist nicht auf die Dibenzoylmethanverbindung beschränkt: Auch das Ni(II)-bis-Acetylsuberon,  $(C_9H_{13}O_2)_2Ni$ , liefert in Benzol bei Siedetemperatur eine rotbraune, in der Kälte eine grüne Lösung, woraus rotbraune bzw. grüne Form kristallin isoliert werden können, welche ein analoges Verhalten zur Dibenzoylmethanverbindung aufweisen.

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

LEOPOLD WOLF, E. BUTTER und H. WEINELT

Eingegangen am 30. Januar 1961

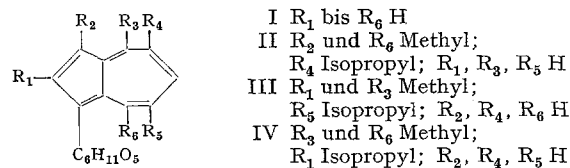
<sup>1)</sup> MUSANTE, C.: Gazz. chim. ital. 76, 123 (1946). — <sup>2)</sup> SHIBATA, S.: Nature [London] 179, 320 (1957). — <sup>3)</sup> SHIBATA, S.: Bull. Chem. Soc. Japan 30, 753 (1957).

#### Über „C-Glycoside“ von Azulen und analogen Verbindungen<sup>1)</sup>

Vor kurzem<sup>2)</sup> berichteten wir über Kondensationen von Azulen mit Dihydroxyaceton und ähnlichen Verbindungen. Zucker ließen sich anfangs nicht zur Reaktion bringen.

Azule mit freier C1 ( $\equiv$ 3)-Stellung konnten dagegen in guten Ausbeuten mit Acido-halogenzuckern, z. B. Acetobromglucose, -fructose, -galactose, unter Knüpfung einer neuen C—C-Bindung in elektrophiler Substitution kondensiert werden. Aus den Estern wurden die freien Kondensationsprodukte durch Erhitzen in Methanol bei Gegenwart katalytischer Mengen von Natriummethylat erhalten. In Analogie zu den N-Glycosiden schlagen wir für diese neuen Verbindungsklassen die vereinfachende Bezeichnung „C-Glycoside“ vor, obgleich eigentlich keine Glycoside vorliegen.

Die folgenden Formeln geben die bisher dargestellten C-Glycoside des Azulens (I), Guaj-(II), Isoguj-(III) und Vetivazulens (IV) wieder.



Alle „C-Glycoside“ sind in Wasser leicht löslich und recht beständig, vergrünen aber, ebenso wie einige Azulene, in manchen organischen Lösungsmitteln am Licht. Ihre Absorptionsmaxima im Sichtbaren sind gegenüber denjenigen der Ausgangsazulene stark hypsochrom verschoben. Die Art ihrer Synthese dürfte eine Wanderung des Azulenrestes am Kohlenstoffgerüst der Zucker ausschließen.

Neuerdings gelang uns die direkte Umsetzung von Azulen mit Zuckern unter dem Einfluß von Basen oder Protonen.

Auch Pseudoazulene und analoge „basische“ Verbindungen ließen sich mit Zuckern zu „C-Glycosiden“ umsetzen, worüber wir in Kürze berichten werden.

Die Verfahren sind zum Patent angemeldet.

Leipzig, Institut für organische Chemie der Universität

W. TREIBS

Eingegangen am 10. April 1961

<sup>1)</sup> I. Mitteilung. — <sup>2)</sup> TREIBS, W.: Naturwissenschaften 48, 130 (1961).