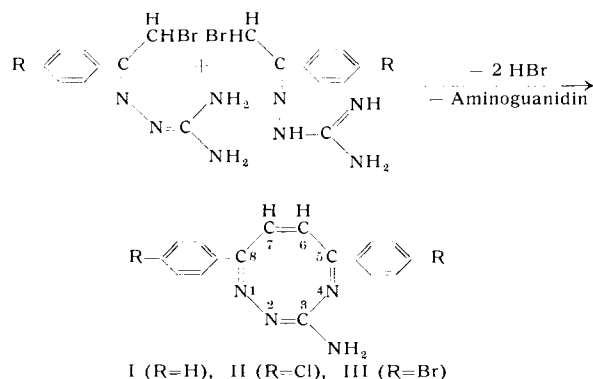


im Überschuß, so erhält man eine tiefgelbe Lösung, aus der beim Erwärmen unter Braunfärbung orangefarbene Prismen ausfallen (Ausbeute ca. 50 %). Bei dieser Reaktion werden aus 2 Molekeln des Guanyldiazons 2 Molekeln HBr und 1 Molekel Aminoguanidin unter gleichzeitigem Ringschluß zum 1,2,4-Triaza-3-amino-5,8-diphenyl-cyclooctatetraen (I) (Fp 207 °C unter Zersetzung) abgespalten:



Bereits W. M. Bogoslovskii¹⁾ erhielt beim Einwirken von wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf ω -Bromacetophenon das trans-Dibenzoyläthylen. Später haben N. Campbell und N. M. Khanna²⁾ über gleichartige Bildungsweisen von Dibenzoyläthylenen zusammenfassend berichtet.

Da sich Dibenzoyläthylen-diguanyldiazon (Fp 225 °C), das aus eis- oder trans-Dibenzoyläthylen durch Kondensation mit 2 Molen Aminoguanidin zugänglich ist, bisher nicht zu I cyclisieren ließ, dürfte es als Zwischenprodukt obiger Ringschlußreaktion wenig wahrscheinlich sein.

Der Nachweis der C=C-Doppelbindung in I durch Brom-Addition führt unter gleichzeitiger HBr-Abspaltung zum Monobromsubstitutionsprodukt von I. Die Amino-Gruppe am C-Atom 3 bildet eine Monoacetyl- bzw. Monobenzoyl-Verbindung; ferner reagiert sie mit Phenylsenföl zum N-Phenyl-N'-(1,2,4-triaza-5,8-diphenyl-cyclooctatetraenyl)-thioharnstoff (Fp 186 °C). Bei der Oxydation von I (z. B. mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung) entsteht aus 2 Molekeln I das tiefgelbe 3,3'-Azo-(1,2,4-triaza-5,8-diphenyl-cyclooctatetraen) vom Fp 226 °C. Für das teilweise Vorliegen der tautomeren Iminoform von I spricht die Umsetzung mit Isoamylnitrit, bei der ein kristallines, in Säuren und Alkalien lösliches Nitroso-Derivat (Fp 144 °C) mit der Gruppierung =N-NO \rightleftharpoons -N=NO⁻ isoliert werden konnte.

Alle genannten Verbindungen zeigen im UV-Licht eine intensiv gelbe Fluoreszenz.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie oben beschrieben, lassen sich auch aus 4-Chlor- ω -bromacetophenon bzw. 4- ω -Dibromacetophenon und Aminoguanidin das 1,2,4-Triaza-3-amino-5,8-di-(p-chlorphenyl)-cyclooctatetraen (II) vom Fp 233 °C bzw. das 1,2,4-Triaza-3-amino-5,8-di-(p-bromphenyl)-cyclooctatetraen (III) vom Fp 240 °C darstellen.

Eingegangen am 26. April 1956 [Z 324]

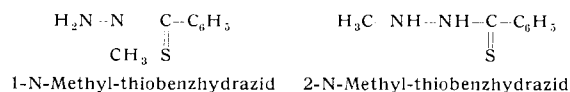
Zur Komplexbildung isomerer N-Methyl-thiobenzhydrazide

Von Prof. Dr. G. BÄHR und Dipl.-Chem. G. SCHLEITZER

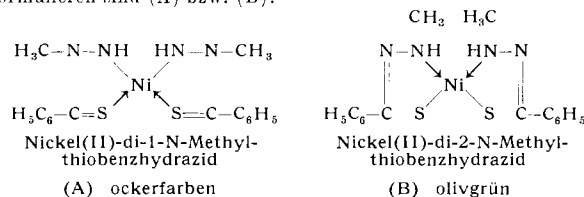
Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Greifswald

In einer soeben erschienenen Veröffentlichung von B. Holmberg³⁾ wird die Konstitution der beiden isomeren N-Methyl-thiobenzhydrazide festgelegt. 1-N-Methyl-thiobenzhydrazid interessierte bei eigenen Versuchen als Ausgangsmaterial zur Syn-

these eines Komplexliganden vom Typ der Thiazone⁴⁾. Auf Grund widersprechender Literaturangaben über das 2-N-Methyl-thiobenzhydrazid wurde von uns ebenfalls das reaktive Verhalten der beiden isomeren N-Methyl-thiobenzhydrazide überprüft.



Komplexchemische Untersuchungen ergaben, daß beide isomeren N-Methyl-thiobenzhydrazide mit Nickel(II) Innerkomplexe übereinstimmender Bruttozusammensetzung bilden, die somit — wenn man von der verschiedenen Stellung der Methylgruppen absieht — als „bindungsisiomere“ Innerkomplexe zu formulieren sind (A) bzw. (B):



Dem schon von K. A. Jensen und J. F. Miquel⁵⁾ beschriebenen ockerfarbenen Nickelkomplex kommt nach unseren Untersuchungen die Konstitution eines Nickel(II)-di-1-N-Methyl-thiobenzhydrazids (A) zu.

Die komplexchemischen Untersuchungen an analogen Thio-carbonyl-bydrazin-Verbindungen werden von uns fortgesetzt; so bildet z. B. der alkali-unlösliche Methyl-dithiocarbaminsäuremethylester ebenfalls einen Nickel-Innerkomplex.

Eingegangen am 2. Mai 1956 [Z 323]

Herstellung von Acetalen in alkalischem Medium

Von Dr. ERNST SCHMITZ

Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof

Alle bisher bekannten Verfahren⁶⁾ zur Acetalisierung von Aldehyden bedienen sich saurer Katalysatoren, sofern nicht Umwege eingeschlagen werden, z. B. über die α -Halogen-äther.

Es wurde nun gefunden, daß sich eine Reihe von Aldehyden mit Dimethylsulfat und Alkali in guten Ausbeuten in Dimethylacetale überführen lassen. Die methanolische Lösung des Aldehyds wird mit der berechneten Menge Dimethylsulfat (2 Mol je Aldehyd-Gruppe) gemischt und bei 0 °C in einen geringen Überschuß von zweinormaler wäßriger Natronlauge getropft.

Nach den bisherigen Untersuchungen ist die Reaktion auf Formaldehyd und solche Aldehyde beschränkt, die mit stark elektronenziehenden Gruppen substituiert sind.

Es wurden hergestellt:

Acetal	Ausb.	Fp °C	n_D^{20}	Kp °C
o-NO ₂ -Benzaldehyd-dimethylacetal ...	85 %	—	1,5180	131,5–133 °/9 Torr
m-NO ₂ -Benzaldehyd-dimethylacetal ...	84 %	—	1,5246	145–146 °/9 Torr
p-NO ₂ -Benzaldehyd-dimethylacetal ...	85 %	28	—	146–148 °/9 Torr
Terephthalaldehyd-tetramethylacetal*)	61 %	53	—	138–139 °/9 Torr
Formaldehyd-dimethylacetal ...	43 %	—	1,5345	41,5–43,5°/760 Torr

*) C₁₂H₁₀O₄ (226,3); ber. C 63,69, H 8,02; gef. C 63,88, H 7,86.

Eingegangen am 7. Mai 1956 [Z 325]

¹⁾ J. allgem. Chem. [UdSSR] 14, 993 [1944].

²⁾ J. chem. Soc. [London] (S) 1949, 33; vgl. auch W. Heffe u. F. Kröhnke, Chem. Ber. 89, 822 [1956].

³⁾ B. Holmberg, Arkiv Kemi 9, 47 [1956].

⁴⁾ G. Bähr u. G. Schleitzer, Z. anorg. allg. Chem. 280, 161 [1955] und vorhergehende Arbeiten.

⁵⁾ K. A. Jensen u. J. F. Miquel, Acta chem. scand. 6, 189 [1952].

⁶⁾ Zusammenfassung: Houben-Weyl, 4. Aufl. Bd. 7 I, S. 418.