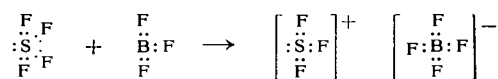


Ursache der Fluoro...onium-Salzbildung ist offensichtlich der Umstand, daß Elektronen-Oktetts oder -Duodezets gegenüber Gruppierungen von 6, 10 oder 14 Valenzelektronen bevorzugt sind:



Eingegangen am 3. März 1958 [Z 585]

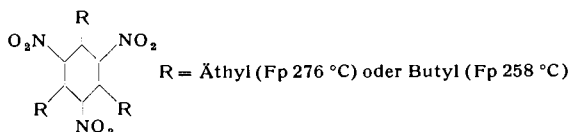
¹⁾ Über Fluorosulfonium- und Oxofluorosulfonium-Salze wurde am 18. Febr. 1957 im anorgan.-chem. Kolloquium der Freien Univers. Berlin berichtet. — ²⁾ W. L. Groeneveld, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 77, 1152 [1952]. — ³⁾ L. Kolditz, Z. anorg. allg. Chem. 234, 144 [1956]. — ⁴⁾ Zu Beginn unserer Untersuchungen waren die Verbindungen $\text{BrF}_2^+\text{SbF}_6^-$, $\text{BrF}_2^+\text{AuF}_4^-$ (A. A. Woolf u. H. J. Emeléus, J. chem. Soc. [London] 1949, 2865; A. G. Sharpe, ebenda 1949, 2901), $\text{SeF}_3^+\text{SO}_3\text{F}^-$, $(\text{SeF}_3^+)_2\text{VOF}_6^{2-}$ (R. D. Peacock, ebenda 1953, 3617) bekannt. Inzwischen sind unabhängig von uns die Koordinationsverbindungen der Tetrafluoride der Schwefelgruppe auch von N. Bartlett u. P. L. Robinson (Chem. and Ind. 1956, 1351) dargestellt worden.

Umsetzung von Trinitrobenzol mit Grignard-Reagentien

Von Dr. TH. SEVERIN

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg-L.

Läßt man auf sym.-Trinitrobenzol in ätherischer Lösung Alkylmagnesiumbromid in geringem Überschuß einwirken, so erhält man einen gelblichen Niederschlag. Bei anschließender Zersetzung mit verd. wäßriger Essigsäure scheiden sich aus der zunächst klaren ätherischen Phase nach mehrstündigem Stehenlassen farblose Kristallnadeln ab, die sich durch Umkristallisieren aus Alkohol reinigen lassen. Es sind 1.3.5-Trialkyl-2.4.6-trinitro-cyclohexane (Elementaranalyse; UV-Spektrum, Maximum unter 220 mμ; IR-Spektren deuten auf aliphatische Nitro-Gruppen).



Bisher war bei Umsetzungen von Grignard-Reagentien mit aromatischen Nitro-Verbindungen stets ein Angriff des Alkylmagnesium-halogenids an der Nitro-Gruppe beobachtet worden, und es wurden Amine und Hydroxylamine isoliert¹⁾.

Eingegangen am 24. Februar 1958 [Z 579]

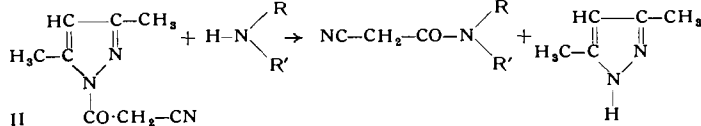
¹⁾ M. S. Kharasch u. O. Reinmuth: Grignard Reactions of Non-metallic Substances, Prentice-Hall, Inc., New York 1954.

Cyan-acethydrazid zur Darstellung von Stickstoff-Heterocyclen, II

1-Acyl-3.5-dimethyl-pyrazole als Acylierungsmittel

Von Prof. Dr. W. RIED und Dipl.-Chem. B. SCHLEIMER¹⁾
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Cyan-acethydrazid gibt mit Acetylaceton im basischen Milieu das N-Aminopyridon (I), im sauren 1-Cyan-acetyl-3.5-dimethyl-pyrazol (II), welches bei längerem Kochen mit Wasser den Cyanacetyl-Rest abspaltet²⁾. Es zeigte sich, daß Aminolysen schon unter milden Bedingungen in sehr kurzer Zeit ablaufen und neben 3.5-Dimethyl-pyrazol in guten Ausbeuten die cyanacetylierten Amine liefern.



Wir konnten (vgl. Tab. 1) Cyanacetyl-Derivate von Aminen und selbst von Hydraziden herstellen, welche nach anderen Verfahren entweder überhaupt nicht oder aber in wesentlich geringerer Ausbeute erhalten werden. Berücksichtigt man noch, daß II eine gut haltbare Verbindung darstellt, die sehr leicht und in guter Ausbeute aus Cyanessigester, Hydrazinhydrat und Acetylaceton zugänglich ist, so ist der präparative Vorteil des neuen Verfahrens offensichtlich.

Cyanacetyl-Verbindung.	Fp °C	% d.Th.	Ausb. n. and. Verf.
N,N'-bis-(Cyanacetyl)-o-phenylen-diamin	229,5–230	45	—
2-Cyanacetamido-pyridin	160–161	65	— ³⁾
4-Cyanacetamido-antipyrin	225–226	85	—
N,N-bis-(Cyanäthyl)-cyanacetamid	122,5–123	70	—
β-Cyanacetyl-phenylhydrazin	105–106	60	33 % ⁴⁾ bzw. 55 %
α,β-bis-(Cyanacet)-hydrazid	195–196	78	16 % ⁴⁾
β-Thioglycyl-cyanacethydrazid	196–197,5	80	—
α-Cyanacetyl-benzaldehyd-phenylhydrazon	201,5–203	40	—

Tabelle 1

Die Cyanacetylierungen wurden in siedendem Äther oder Benzol ausgeführt, in einigen Fällen erwies sich auch Eisessig bei Zimmertemperatur als vorteilhaft; Reaktionsdauer 10 bis 60 min.

Aber auch andere Säurereste R sind so auf Amine und Hydrazide übertragbar. Entspr. 1-Acyl-3.5-dimethyl-pyrazole wurden durch Kondensation der Säurehydrazide mit Acetylaceton in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von HCl auf ebenfalls einfache Weise dargestellt (vgl. Tab. 2). Über Versuche in der Pyrazolon-Reihe sowie mit anderweitig substituierten Pyrazolen wird noch berichtet werden.

	R =	Fp bzw. Kp °C
	—CO—CH ₂ —CN ³⁾	118–121
	—CO—CH ₃ ⁴⁾	Kp ₁₂ mm 70
	—CO—C ₆ H ₅ ⁵⁾	Kp ₁₂ mm 158
	—CO—CH ₂ —C ₆ H ₅	56,5–58
	—CO—C ₆ H ₄ NO ₂ —(p)	121,5–122,5
	—CO—CH ₂ —SH	118–119,5
	—CO—NH ₂ ⁶⁾	112–113
	—CS—NH ₂ ⁶⁾	97–98

Tabelle 2

Eingegangen am 21. Februar 1958 [Z 576]

¹⁾ B. Schleimer, Teil der Dissertation, Univ. Frankfurt/M., 1958. — ²⁾ W. Ried u. A. Meyer, Chem. Ber. 90, 2841 [1957]. — ³⁾ C. F. H. Allen, J. van Allan u. C. V. Wilson, J. Amer. chem. Soc. 66, 1805 [1944]. — ⁴⁾ A. Weißberger u. H. D. Porter, ebenda 65, 52 [1943]. — ⁵⁾ F. Seidel u. Mitarb., Ber. d. sch. chem. Ges. 68B, 1913 [1935]. — ⁶⁾ F. L. Scott, J. org. Chemistry 1957, 820; diese Arbeit bestätigt unsere Versuchsergebnisse in der Reihe der Pyrazol-N-carbonamide.

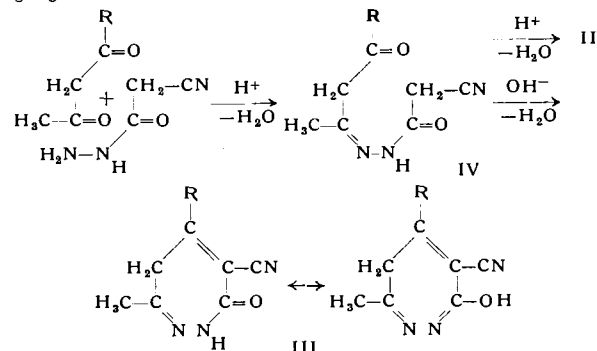
Cyan-acethydrazid zur Darstellung von Stickstoff-Heterocyclen, III

Heterocyclische 7-Ringe durch Umsetzung von 1.3-Dicarbonyl-Verbindungen mit Cyan-acethydrazid

Von Prof. Dr. W. RIED und E.-U. KÖCHER¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Die Kondensation von Cyan-acethydrazid mit Acetylaceton gibt die in der vorstehenden Zeile geschilderten Produkte I und II²⁾, jedoch nicht den 7-Ring III. Dieser sollte u. a. wie folgt zugänglich sein:



Versuche, das Mono-cyan-acetylhydrazon des Acetylacetons (IV) darzustellen, waren in alkoholischer Lösung bei Gegenwart weniger Tropfen Essigsäure erfolgreich. Durch Nachbehandlung

Verbindungs-Typ	Fp °C (unkorr.)	Eigenschaften	Nitrosierung (in wäfr. Lösg.)
a $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{N})=\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}$	165–166	farbl. Krist., lösl. in heiß. Alk., heiß. H_2O , sehr leicht in verd. NaOH	keine Reaktion
b $\text{HN}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CN}$	122–123	farbl. Krist., lösl. in heiß. Alk., sehr leicht verd. NaOH mit gelber Farbe	keine Reaktion
a $\text{HC}(\text{R})=\text{C}(\text{N})=\text{CH}_3$	118–121	vgl. 2), lösl. in heiß. Alk., mit verd. NaOH Abspaltung des Cyanacetyl-Restes	keine Reaktion
b $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CN}$	153–154	farbl. Krist., lösl. in heiß. Alk., mit verd. NaOH Abspaltung des Cyanacetyl-Restes	keine Reaktion
a	237–238	gelbl. Krist., sehr lösl. in verd. NaOH lösl. in verd. HCl m. blaßgelb. Farbe	orange Blättchen Fp 183–184 (Z)
b	257–258	hellgelbe Nadeln, sehr lösl. in verd. NaOH gelb, lösl. in verd. HCl gelb sowie heiß. Alk.	rote Nadeln Fp 216–217 (Z)
a: R = CH_3 b: R = C_6H_5			

Tabelle 1

von IV mit wäßrig-alkoholischer HCl tritt Ringschluß zu II ein. Behandelt man aber IV mit mindestens 2 Mol. wäßriger Natronlauge, so tritt die gewünschte Reaktion zu III ein. Beim Ansäuern der gelben Lösung mit Essigsäure kristallisiert eine Substanz aus, der nach Bildungsweise und Verhalten gegenüber Salpetriger Säure (leuchtend orangefarbenes Nitroso-Derivat) sowie Elementaranalyse die Konstitution des 7-Ringes zuzusprechen ist. Entsprechend erhaltene Derivate bringt Tabelle 1.

Eingegangen am 21. Februar 1958 [Z 577]

¹⁾ Teil der Diplomarbeit, Univers. Frankfurt/M., 1958. — ²⁾ W. Ried u. A. Meyer, Chem. Ber. 90, 2841 [1957].

Eine neue Aldehyd-Synthese

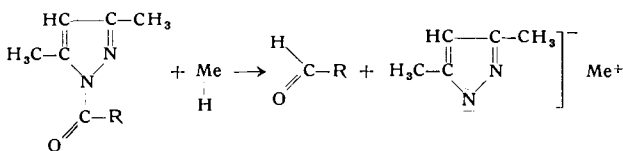
Die hydrogenolytische Spaltung von N-Acyl-pyrazolen

Von Prof. Dr. W. RIED

und Dipl.-Chem. F. J. KÖNIGSTEIN¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Bei Untersuchungen über N-Acyl-pyrazole²⁾ und ihre Fähigkeit, Acyl-Reste auf geeignete Acceptoren, z. B. Amine, zu übertragen³⁾, prüften wir die Möglichkeit, analog durch Einwirkung eines Metallhydrids eine hydrogenolytische Spaltung der N-Acyl-Bindung zu bewirken.



Die Ausführung dieser Reaktion mit der berechneten Menge Lithium-aluminiumhydrid bei 0 °C in Äther lieferte uns, wie Tabelle 1 zeigt, in 80proz. Ausbeute die erwarteten Aldehyde.

Säureamide und insbes. Methylanilide wurden von F. Weygand und Mitarb.⁴⁾ bereits zur Darstellung von Aldehyden herangezogen, und ähnlich gelang G. Wittig und P. Hornberger⁵⁾ die Hydrogenolyse von N-Acyl-carbazolen.

1-Acyl-3,5-dimethyl-pyrazol	Fp bzw. Kp °C	Aldehyd	Ausb. % d. Th.	identifiziert als
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-$	94/12 mm	Propion-aldehyd	80 %	Semicarbazon Fp 89 °C; 2,4-Dinitrophenyl-hydraxon Fp 155 °C
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-$	56,5–58	Phenylacet-aldehyd	80 %	Phenylhydraxon Fp 58 °C Semicarbazon Fp 152 °C
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-$	158/12 mm	Benzaldehyd	96 %	Phenylhydraxon Fp 156 °C
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$	70–71	Zimtaldehyd	77 %	2,4-Dinitrophenyl-hydraxon Fp 255 °C Phenylhydraxon Fp 168 °C

Tabelle 1

Offenbar verlaufen derartige Reaktionen dann besonders glatt, wenn das Acyl-N-Atom elektro-negative Substituenten trägt. Im Falle unserer N-Acyl-pyrazole ist dies infolge der Einbeziehung des acyl-substituierten Stickstoffs in das heterocyclische System in ausgeprägtem Maß der Fall. Daher konnten wir selbst ungesättigte Aldehyde so herstellen.

Eine weitere Annehmlichkeit des Verfahrens ergibt sich aus der leichten Zugänglichkeit der N-Acyl-3,5-dimethyl-pyrazole, deren Darstellung aus den jeweiligen Carbonsäure-hydraziden durch Kondensation mit Acetylaceton in wäßrig-alkoholischer HCl in guten Ausbeuten gelingt.

Eingegangen am 21. Februar 1958 [Z 578]

¹⁾ F. J. Königstein, Teil der Dissertation, Univers. Frankfurt/M. 1958. — ²⁾ W. Ried u. A. Meyer, Chem. Ber. 90, 2841 [1957]. — ³⁾ W. Ried u. B. Schleimer, s. vorstehende Zusage auf Seite 164. — ⁴⁾ F. Weygand u. Mitarb., diese Ztschr. 65, 525 [1953]. — ⁵⁾ G. Wittig u. P. Hornberger, Liebigs Ann. Chem. 577, 15 [1952].

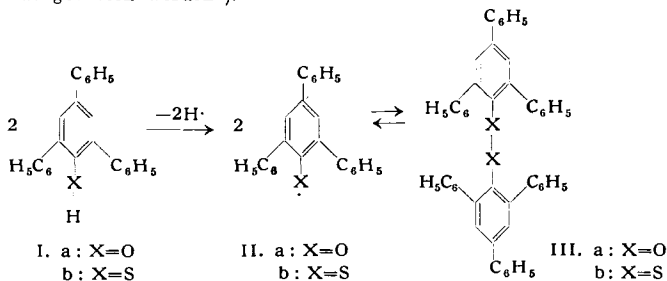
2,4,6-Triphenyl-thiophenol und Di(2,4,6-triphenyl-phenyl)-disulfid

Von Prof. Dr. K. DIMROTH

und Dipl.-Chem. G. OOSTERLOO

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Während 2,4,6-Triphenyl-phenol (Ia) bei der Oxydation glatt ein stabiles O-Radikal (IIa) liefert, das mit seinem, von uns als Peroxyd (IIIa) formulierten Dimeren in einem Lösungsmittel- und temperatur-abhängigen Gleichgewicht steht¹⁾, wird 2,4,6-Triphenyl-thiophenol (Ib), ohne daß ein Anzeichen für die Existenz eines beständigen S-Radikals (IIb) auftritt, sofort zum dimeren Disulfid (IIIb) oxydiert. Ein stabiles S-Radikal konnte in Lösung auch beim Erwärmen auf höhere Temperatur nicht nachgewiesen werden²⁾.



Aus dem Thiophenol Ib und dem O-Radikal IIa entstehen glatt das Phenol Ia und das Disulfid IIIb und kein Thiochinoläther wie bei der Reaktion von Thiophenol mit Tri-tert.-butyl-phenoxy³⁾. Zur Darstellung des Triphenyl-thiophenols Ib und seines Disulfids IIIb wird Triphenylanilin⁴⁾ diazotiert und mit SO_2-CuCl in Eisessig umgesetzt⁵⁾, wobei sofort das Disulfid vom Fp 247–8 °C in gelben Blättchen in 30proz. Ausbeute entsteht. Das hieraus durch Reduktion erhaltene Thiophenol (Fp 145,5–146,5 °C) bildet sich auch in mäßiger Ausbeute durch LiAlH_4 -Reduktion des Xanthogenats nach der Methode von E. Campaigne und S. W. Osborn⁶⁾.

Eingegangen am 25. Februar 1958 [Z 584]

¹⁾ K. Dimroth, F. Kalk u. G. Neubauer, Chem. Ber. 90, 2058 [1957]. — ²⁾ Auch die Elektronenresonanz-Messung, für die wir Dr. H. Haussner und Dr. H. A. Staab vom Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, sehr zu danken haben, ergab für eine Tetrachlorkohlenstoff-Lösung des Disulfids bei Raumtemperatur keinen nachweisbaren Radikalgehalt. — ³⁾ K. Ley, E. Müller u. W. Schmidhuber, diese Ztschr. 70, 75 [1958]. — ⁴⁾ K. Dimroth, G. Bräuniger u. G. Neubauer, Chem. Ber. 90, 1637 [1957]. — ⁵⁾ H. Meerwein, G. Dittmar, R. Gölner, K. Hafner, F. Mensch u. O. Steinfort, Chem. Ber. 90, 841 [1957]. — ⁶⁾ J. org. Chemistry 22, 561 [1957].