

Verbindungs-Typ	Fp °C (unkorr.)	Eigenschaften	Nitrosierung (in wäsr. Lösg.)
a $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{N}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}$	165–166	farbl. Krist., lös. 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., lös. in heiß. Alk., sehr leicht verd. NaOH mit gelber Farbe	keine Reaktion
a $\begin{array}{c} \text{HC} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{N} \\ \backslash \\ \text{CO}-\text{CH}_2-\text{CN} \end{array}$	118–121	vgl. ²⁾ , lös. in heiß. Alk., mit verd. NaOH Abspaltung des Cyanacetyl-Restes	keine Reaktion
b $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CN}$	153–154	farbl. Krist., lös. in heiß. Alk., mit verd. NaOH Abspaltung des Cyanacetyl-Restes	keine Reaktion
a $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{HC} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{N}=\text{N} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	237–238	gelbl. Krist., sehr lös. in verd. NaOH lös. in verd. HCl m. blaßgelb. Farbe	orange Blättchen Fp 183–184 (Z)
b $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{N}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{OH}$	257–258	hellgelbe Nadeln, sehr lös. in verd. NaOH gelb, lös. in verd. HCl gelb sowie heiß. Alk.	rote Nadeln Fp 216–217 (Z)

a: $\text{R} = \text{CH}_3$
b: $= \text{C}_6\text{H}_5$

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].

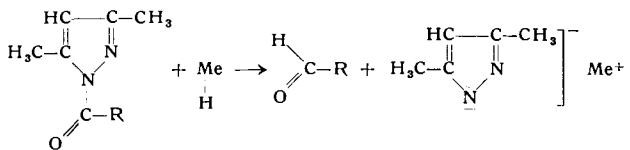
Eine neue Aldehyd-Synthese

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 80 proz. 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-hydrazon Fp 155 °C
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-$	56,5–58	Phenylacet-aldehyd	80 %	Phenylhydrazone Fp 58 °C Semicarbazon Fp 152 °C
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-$	158/12 mm	Benzaldehyd	96 %	Phenylhydrazone Fp 156 °C
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$	70–71	Zimtaldehyd	77 %	2,4-Dinitrophenyl-hydrazon Fp 255 °C Phenylhydrazone 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]

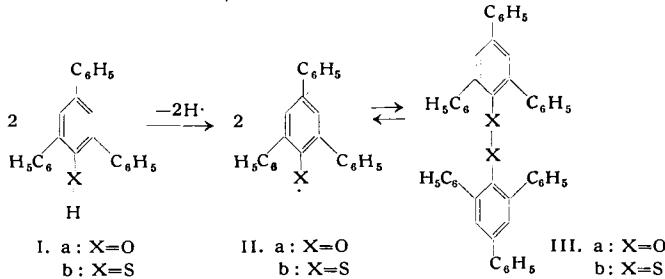
¹⁾ F. J. Königstein, Teil der Dissertation, Univers. Frankfurt/M. 1958. — ²⁾ W. Ried u. A. Meyer, Chem. Ber. 90, 2841 [1957]. — ³⁾ W. Ried u. B. Schleimer, s. vorstehende Zuschrift auf Seite 164. — ⁴⁾ F. Weygand u. Mitarb., diese Ztschr. 65, 525 [1953]. — ⁵⁾ G. Wittig u. P. Hornberger, Liebigs Ann. Chem. 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 30 proz. Ausbeute entsteht. Das hieraus durch Reduktion erhältliche Thiophenol (Fp 145,5–146,5 °C) bildet sich auch in mäßiger Ausbeute durch LiAlH_4 -Reduktion des Xanthogenats nach der Methode von E. Campagne 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. Haussler 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. Braüniger u. G. Neubauer, Chem. Ber. 90, 1637 [1957]. — ⁵⁾ H. Meerwein, G. Dittmar, R. Göllner, K. Hafner, F. Mensch u. O. Steinfort, Chem. Ber. 90, 841 [1957]. — ⁶⁾ J. org. Chemistry 22, 561 [1957].