

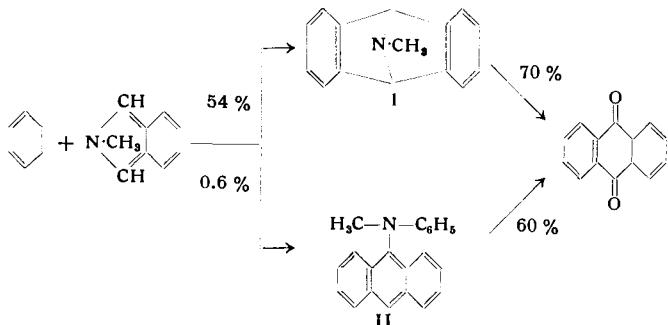
Anthracen-Derivate mit N- und O-Brückenatom

Von Prof. Dr. G. WITTIG, Dr. W. STILZ
und Dr. E. KNAUSS

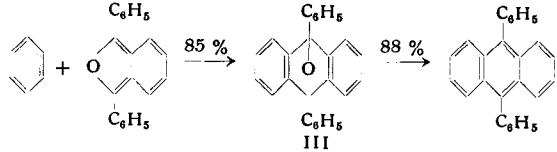
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

In Fortsetzung der Versuche, Dehydrobenzol¹⁾ als dienophile Komponente bei Diels-Alder-Reaktionen zu verwenden, wurden Anthracen-Derivate mit Stickstoff und Sauerstoff als 9,10-Brückenatomen synthetisiert, die neue Verbindungsklassen darstellen.

Bei der Umsetzung von o-Fluor-brombenzol und Magnesium mit N-Methyl-isooindol²⁾ in Äther erhielt man neben dem stark fluoreszierenden grünlichgelben 9-N-Methyl-anilino-anthracen (II) das farblose stark basische 9,10-endo-N-Methylamino-9,10-dihydroanthracen (I) in 54 proz. Ausbeute. Beide Verbindungen lieferten bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Anthrachinon:



Die Einwirkung des aus o-Fluor-brombenzol und Magnesium entstehenden Dehydrobenzols auf 1,3-Diphenyl-isobenzofuran³⁾ in Tetrahydrofuran führte zum 9,10-Oxido-9,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracen (III), dessen Struktur aus seiner Reduktion mit Zink in Eisessig zum 9,10-Diphenyl-anthracen folgt:



Eingegangen am 3. März 1958 [Z 582]

¹⁾ G. Wittig, diese Ztschr. 69, 245 [1957]. — ²⁾ G. Wittig u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 594, 89 [1955]. — ³⁾ A. Guyot u. J. Catel, Bull. Soc. chim. France (3) 35, 1126 [1906].

Eine neue Triptycen-Synthese

Von Prof. Dr. G. WITTIG und Dr. E. BENZ

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Wie bereits kurz mitgeteilt¹⁾, gelang es, aus o-Fluorbenzol und Anthracen auf Grignard-Basis Triptycen (III) darzustellen, das mit dem von P. D. Bartlett und Mitarbeitern²⁾ erstmalig synthetisierten Kohlenwasserstoff identisch war. Da anzunehmen ist, daß bei dieser Reaktion Dehydrobenzol (II) als dienophile Komponente auftritt³⁾, und da fernerhin auch bei der Einwirkung von lithium-organischen Verbindungen auf Fluorbenzol über das o-Metallierungsprodukt I eine intermediaire Bildung von II wahrscheinlich ist, wurde Fluorbenzol in Gegenwart von Anthracen einer langsamen Metallierung durch Butyllithium unterworfen:



Über das Resultat informiert der folgende Versuch.

Zu einer Lösung von 20 mMol Anthracen und überschüssigem Fluorbenzol (ca. 0,2 Mol) in 100 cm³ Tetrahydrofuran ließ man bei Raumtemperatur im Laufe von 7 h 20 cm³ einer ätherischen 1n-Butyl-lithium-Lösung zutropfen. Nachdem nicht verbrauchtes Anthracen durch Behandeln mit Maleinsäureanhydrid entfernt worden war, konnten aus dem verbleibenden Rückstand durch Chromatographie neben 14 % Triptycen vom Fp 194–195 °C 10 % Triptycen vom Fp 254–255 °C (Mischprobe) isoliert werden.

Eingegangen am 3. März 1958 [Z 583]

¹⁾ G. Wittig u. R. Ludwig, diese Ztschr. 68, 40 [1956]. — ²⁾ J. Amer. chem. Soc. 64, 2649 [1942]. — ³⁾ G. Wittig, diese Ztschr. 69, 245 [1957].

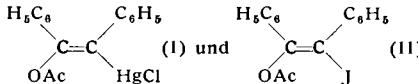
Cis-Addition von Quecksilberacetat an Tolan

Von Prof. Dr. G. DREFAHL, G. HEUBLEIN
und A. WINTZER

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

Die Einwirkung von Quecksilberacetat auf Tolan in Eisessig ergibt über ein α -Acetoxy- β -acetoxymercuri-stilben α -Acetoxy- β -chloromercuri-stilben¹⁾ (Fp 141 °C). Bei Feuchtigkeitsausschluß und unter 110 °C ist diese Verbindung einziges Reaktionsprodukt. Eine bei höherer Temperatur erhaltene weitere Verbindung²⁾ ist α -Acetoxy-stilben, dessen Bildung auf eine Spaltung der Zwischenverbindung zurückzuführen ist. Die Verbindung vom Fp 141 °C liefert mit Jod in Chloroform α -Acetoxy- β -jod-stilben (Fp 144 °C, gelbe Kristalle).

Die UV-Spektren beider Verbindungen weisen auf cis-Stilbene hin. Für



wurden deshalb die Dipolmomente der cis- und trans-Formen berechnet und mit den in Benzol bei 20 °C gemessenen Werten verglichen. Die relativen Inkremente waren z. T. bekannt oder ergaben sich aus bekannten Verbindungen. Die Winkel der Substituenten an der Äthylen-Brücke wurden mit 120 ° angenommen.

Berechnet für (I): trans-Form 1,54 D
cis-Form 3,59 D

Gemessen: 3,52 ± 0,016 D

Berechnet für (II): trans-Form 0,2 D
cis-Form 1,99 D

Gemessen: 1,945 ± 0,025 D

Bei der Addition von Quecksilberacetat an Tolan handelt es sich also um eine sterisch einheitlich verlaufende cis-Addition.

Eingegangen am 19. Februar 1958 [Z 581]

¹⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR 90, 383 [1953]. — ²⁾ Chem. Ber. 90, 148 [1957].

Pyrohydrolytische Spaltungen von organischen Verbindungen

Von Prof. Dr. F. FEIGL

Laboratorio da Producao Mineral, Ministerio de Agricultura,
Rio de Janeiro

Bei Erhitzung von trockenen Gemischen organischer Verbindungen mit wasserabspaltenden anorganischen oder organischen Verbindungen im Überschuß können Hydrolysen eintreten, die auf nassem Wege entweder überhaupt nicht oder nur unter Zusatz von Säuren oder Alkalien zu verwirklichen sind. Wirksame wasserabspaltende Verbindungen sind:

1. Festes Dihydrat der Oxalsäure bei 80–105 °C.
2. Feste Hydrate von Metallsulfaten (z. B. MnSO₄·4 H₂O und MnSO₄·H₂O) bei 100–200 °C.
3. Schmelzen von hydratischer Oxalsäure bei 120–160 °C.
4. Geschmolzene Bernsteinsäure und Phthalsäure (durch Anhydrid-Bildung) oberhalb 210 °C.

Für Hydrolysen, die durch Kontakt mit aus Festkörpern oder Schmelzen thermisch abgespaltenem Wasser bewirkt werden, ist die Bezeichnung Pyrohydrolyse zutreffend. Ihr Eintritt ist leicht zu erkennen, wenn gasförmige Spaltprodukte entstehen, die durch geeignete Reagenspapiere nachweisbar sind. Als Beispiele seien genannt:

Abspaltung von Essigsäure aus O-Acetyl-Verbindungen durch Erhitzung (105 °C) mit H₂C₂O₄·2 H₂O. — Abspaltung von Salpetriger Säure aus N-Nitroso-diphenylamin bei Erhitzung (100 °C) mit MnSO₄·4 H₂O oder H₂C₂O₄·2 H₂O. — Abspaltung von H₂S aus Thioharnstoff bei Erhitzung (100 °C) mit MnSO₄·4 H₂O, MnSO₄·H₂O oder H₂C₂O₄·2 H₂O. Bei Derivaten des Thioharnstoffs (Allyl- und Acetyl-thioharnstoff, Thiosemicarbazid und Diphenyl-thiocarbazon) ist zur hydrolytischen Abspaltung von H₂S Erwärmung auf 130 °C erforderlich. — Abspaltung von Formaldehyd und Ammoniak aus Hexamethylen-tetramin bei Erhitzung (100 °C) mit MnSO₄·4 H₂O oder MnSO₄·H₂O. — Abspaltung von Formaldehyd aus Hexamethylen-tetramin bei Erhitzung (100 °C) mit H₂C₂O₄·2 H₂O. — Abspaltung von Formaldehyd und Acetaldehyd aus Cholinchlorid bei Erhitzung (180 °C) mit MnSO₄·H₂O. — Abspaltung von Salicylaldehyd aus Salicin bei Erhitzung (105 °C) mit MnSO₄·4 H₂O oder MnSO₄·H₂O. — Abspaltung von Salicylalkohol aus Salicin (mit anschließ. teilweiser Autoxydation zu Salicylaldehyd) bei Erhitzung (150 °C) mit MnSO₄·H₂O. — Abspaltung von Anilin aus Aniliden aliphatischer Carbonsäuren durch Erhitzung (130 °C) mit MnSO₄·4 H₂O. — Abspaltung von Halogenwasserstoff aus aliphatischen Halogenverbindungen durch Erhitzung (220–250 °C) mit Bernsteinsäure oder Phthalsäure. — Abspaltung von Schwefeliger Säure aus aromatischen Sulfosäuren durch Erhitzung (230 °C) mit Bernsteinsäure oder Phthalsäure. — Abspaltung von Methyl- oder Äthylalkohol (mit anschließ. teilweiser Autoxydation zu CH₂O bzw. CH₃CHO) aus N-Methyl- bzw. N-Äthyl-Verbindungen durch Erhitzung (220 °C) mit