

sulfinyl-tolylsulfon. Die Verbindung vermag nun p-Toluolsulfonsäure gemäß III zu p-Toluolsulfonsäure zu oxydieren, wobei sie selbst in p-Toluol-thiosulfonsäure-p-tolylester übergeht. III verläuft etwa 20mal schneller als die Disproportionierung der p-Toluolsulfonsäure. Die oxydierenden Eigenschaften von p-Toluolsulfinyl-tolylsulfon zeigen sich z. B. in der Ausscheidung von Jod aus einer Lösung von Kaliumjodid in Aceton sowie in der Oxydation des Tetraäthyl-p-phenylendiamins zum Wursterschen Kation. Durch Permanganat wird es selbst zum Disulfon oxydiert, durch Jodwasserstoff wird es unter Freilegung von 3 J₂ quantitativ zum Disulfid reduziert.

Eingegangen am 19. März 1958 [Z 594]

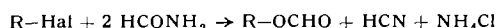
¹⁾ C. Pauly u. R. Otto, Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 1639 [1876]. — ²⁾ Ebenda 41, 3323 [1908].

Synthese des Triformylamino-methans und seine Umwandlung in 1.3.5-Triazin

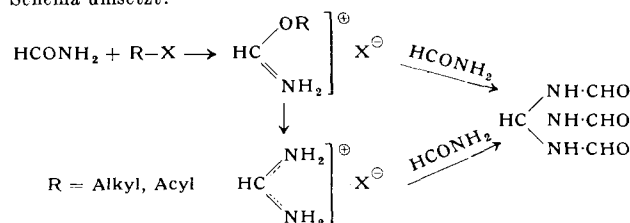
Von Prof. Dr. H. BREDERECK, Dr. R. GOMPPER,
Dr. H. REMPFER, Dipl.-Chem. H. KECK
und Dipl.-Chem. K. KLEMM

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie
der T. H. Stuttgart

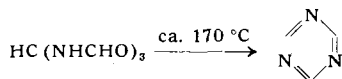
Die Umsetzung bestimmter Halogenverbindungen mit Formamid bei 150 °C führt zu Formiaten gemäß¹⁾:



Wir fanden, daß sich Formamid vornehmlich zwischen 60 ° bis 80 °C mit Alkylierungs- und Acylierungsmitteln nach folgendem Schema umsetzt:



Dabei entsteht neben Alkylformiaten, die im Vakuum abdestilliert werden, das Triformylamino-methan (Fp 164 °C). Besonders glatt und einfach verläuft die Synthese, wenn man Dialkylsulfate verwendet. Entsprechend dem Schema kann diese neue Verbindung auch aus Formaminoester-hydrochloriden und Formamidin-hydrochlorid mit Formamid dargestellt werden. Ihre Struktur ergibt sich u. a. daraus, daß sie, wenn auch in geringerer Ausbeute als bei dem genannten Verfahren, auch aus Orthoameisensäure-äthylester und Formamid unter Säurekatalyse zugänglich ist. Unter abgeänderten Versuchsbedingungen kann gemäß dem Schema die Reaktion auch auf der Stufe des Formamidinsalzes unterbrochen werden. Das Triformylamino-methan vereinigt in sich die Eigenschaften eines Orthoameisensäure-amids und eines „stabilisierten Formamidins“, in gewisser Hinsicht auch die einer „stabilisierten Blausäure“. Präparativ bedeutungsvoll ist, daß beim trockenen Erhitzen des Triformylamino-methans in guter Ausbeute 1.3.5-Triazin entsteht:



Derivate des Triformylamino-methans lassen sich z. B. durch Behandeln mit Carbonsäure-anhydriden in Gegenwart von etwas Pyridin gewinnen; wir haben so das Tri-acetamino- und das Tri-propionylamino-methan hergestellt.

Eingegangen am 31. März 1958 [Z 595]

¹⁾ H. Brederick, R. Gompper u. G. Theilig, Chem. Ber. 87, 537 [1954].

Neue Synthese des Imidazols

Von Prof. Dr. H. BREDERECK, Dr. R. GOMPPER,
cand. chem. R. BANGERT und Dipl.-Chem. H. HERLINGER
Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie
der T. H. Stuttgart

Wir berichteten über die Darstellung von Imidazol-Derivaten u. a. aus α-Halogenketonen und Formamid¹⁾. In Fortsetzung dieser Arbeiten konnten wir jetzt das Imidazol aus Halogenacetaldehydacetalen (z. B. Bromacetaldehyd-glykolacetal) und Formamid unter gleichzeitigem Einleiten von Ammoniak in guter Ausbeute (60 %) darstellen. Da das Halogenacetal aus

Vinylacetat oder Paraldehyd mit Brom und Alkohol leicht und mit guter Ausbeute^{2, 3)} zugänglich ist, stellt diese Synthese die einfachste und ergiebigste Imidazol-Synthese dar.

Acetale höherer α-Bromaldehyde lieferten bei der Umsetzung mit Formamid neben anderen Produkten monosubstituierte Imidazole und Oxazole.

Eingegangen am 31. März 1958 [Z 596]

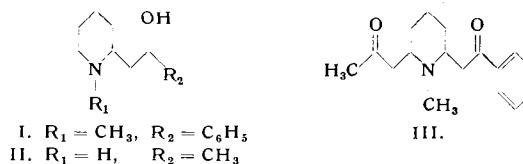
¹⁾ H. Brederick u. G. Theilig, Chem. Ber. 86, 88 [1953]; H. Brederick u. R. Gompper, ebenda 87, 700 [1954]. — ²⁾ P. Z. Bedoukian, J. Amer. chem. Soc. 66, 651 [1944]. — ³⁾ H. Baganz, Chem. Ber. 86, 151 [1953].

Über Mauerpfeffer-Alkaloide

Von Dr. B. FRANCK

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

200 kg Mauerpfeffer (*Sedum acre* L.) wurden kurz nach der Blüte innerhalb zweier Tage nach der Ernte in Methanol zerkleinert. Chromatographische Untersuchung des Extraktes (n-Butanol, n-Dibutyläther, 1proz. Ameisensäure = 2:1:3) auf Papier, das mit 0,5 m KH₂PO₄ imprägniert ist, zeigt vier Haupt- und sechs Nebenalkaloide. Adsorptionsschichtchromatographisch an Al₂O₃ wurden aus dem Rohalkaloid neben Sedamin (I)¹⁾ und Sedridin (II)²⁾ zwei neue tertiäre Alkaloide abgetrennt. Eines davon ist das gleichzeitig von C. Schöpf und R. Unger aus Mauerpfeffer isolierte Sedinin C₁₇H₂₅NO₂³⁾ von noch unbekannter Konstitution. Für das zweite neue Alkaloid wird der Name Sedinon vorgeschlagen.



Das IR-Spektrum des Sedinins enthält keine Carbonyl-Bande und nach dem Gehalt an aktivem Wasserstoff liegen die beiden Sauerstoffatome als Hydroxygruppen vor. KMnO₄-Oxydation ergab Benzoesäure und Essigsäure. Katalytische Hydrierung führte zu einem Dihydro-sedinin-hydrochlorid C₁₇H₂₇NO₂·HCl vom Fp 168 °C, dem eine im Sedinin vorhandene IR-Bande bei 13,92 μ fehlt, die für cis- oder ringständige -CH=CH-Gruppen typisch ist (CH-Wagging). Durch CrO₃-Oxydation wurde daraus ein gesättigtes Diketon erhalten, das im IR-Spektrum mit synth. rac. 8-Methyl-10-phenyl-lobelidon (III) praktisch übereinstimmt. Diese Befunde sprechen für die Annahme, daß im Sedinin ein 8-Methyl-10-phenyl-lobelidol (III mit -OH statt =O) mit einer Doppelbindung im Ring vorliegt.

Sedinon läßt sich von Sedamin, dem es nach Rs-Wert und chromatographischem Verhalten ähnlich ist, durch fraktionierte Kristallisation aus tiefsiedendem Petroläther abtrennen. Es krist. in 2–4 mm langen Nadeln vom Fp 93 °C. Die Analysenwerte stehen mit der Formel C₁₆H₂₃NO₂ (261,4) in Einklang. Das UV-Spektrum entspricht dem des Sedinins. Dagegen zeigt das IR-Spektrum eine intensive Carbonyl-Bande bei 5,81 μ. Im Rs-Wert stimmt Sedinon auch mit III überein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für eine Sachbeihilfe, den Farbenfabriken Bayer, Werk Elberfeld, für großzügige Unterstützung bei der Beschaffung von Pflanzenmaterial und bei der Extraktion.

Eingegangen am 27. März 1958 [Z 599]

¹⁾ L. Marion, Canad. J. Res. 23 B, 165 [1945]. — ²⁾ C. Schöpf u. R. Unger, Experientia [Basel] 12, 19 [1956]; H. C. Beyerman u. Y. M. F. Muller, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 74, 1568 [1955]. — ³⁾ R. Unger, Dissert., Darmstadt 1957. — Prof. Dr. C. Schöpf bin ich für den Vergleich und für wertvolle Diskussion sehr zu Dank verpflichtet.

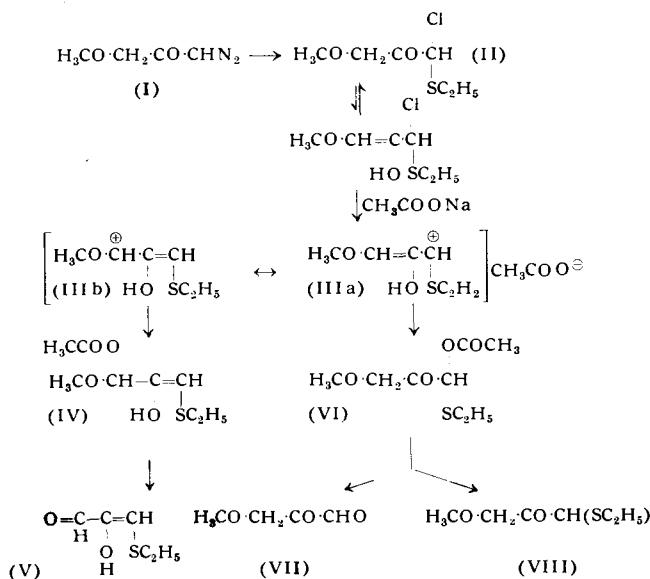
Redukton-thioäther

Von Prof. Dr. F. WEYGAND, Dipl.-Ing. H. TARNOV
und Dr. H. J. BESTMANN

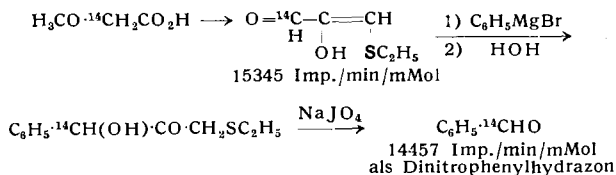
Organisch-chemisches Institut der Techn. Universität Berlin

Das aus 1-Diazo-3-methoxy-aceton (I) mit Äthylsulfenylechlorid (Äthylschwefelchlorid) erhaltene II liefert mit Natriumacetat in Eisessig-Essigsäureanhydrid kein einheitliches Reaktionsprodukt, wie der weite Siedebereich zeigt. Die Fraktion mit dem Kp_{0,01} 96 °C gibt beim Erwärmen in wäßriger Essigsäure Methoxy-methylglyoxal (VII) und dessen Diäthylmercaptopal (VIII). Erwärmt man aber das Rohprodukt 2 Tage in 80proz. Essigsäure auf 60 °C, so läßt sich daneben bei der Vakuumdestillation kristallines C₅H₈O₂S (Fp 66 °C, Ausb. 9 %, ber. auf Diazoketon) isolieren, das

aus Äther durch Tiefkühlung oder bei der Vakuumsublimation in farblosen Kristallen erhalten wird. Es handelt sich um den ersten Vertreter eines Redukton-thioäthers, das 3-Äthylmercapto-2-hydroxy-acrolein oder 3-Äthylmercapto-2-hydroxy-propen-(2)-al-(1) (V). Die Verbindung reduziert *Tilmans'* Reagens in neutralem Medium äußerst langsam und Silbernitrat in saurer Lösung gar nicht; FeCl_3 gibt eine einige Zeit beständige Blauviolett-färbung. Mit aromatischen Aminen entstehen schnell die gleichen Kondensationsprodukte, wie sie mit Triose-redukton erhalten werden¹⁾. Dabei entwickelt sich Äthylmercaptan. Damit ist die Konstitution von V bewiesen.



Unsere Vorstellungen zur Bildung von V über das mesomere Kation III zeigen die Formeln. Diese Anschauungen werden durch Versuche mit Methoxy-essigsäure-[2- ^{14}C] gestützt: Das die Methoxy-Gruppe tragende C-Atom liefert die Aldehyd-Gruppe des Redukton-thioäthers:



Analog konnten dargestellt werden: 3-Phenylmercapto-2-hydroxy-propen-(2)-al-(1), Fp 96°C und 3-Äthylmercapto-2-hydroxy-buten-(2)-al-(1) $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}\cdot\text{CH}_3$ Fp 118°C, das mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt bei der Perjodat-Spaltung ebenfalls Benzaldehyd ergibt.

Ausgehend von O-Methyl-milchsäure, O-Methyl-mandelsäure, O-Acetyl-glykolsäure und O-Acetyl-milchsäure wurden auf die vorstehend beschriebene Weise keine Redukton-thioäther gefaßt.

Eingegangen am 25. März 1958 [Z 597]

¹⁾ Vgl. H. v. Euler u. B. Eistert: *Chemie u. Biochemie d. Reduktone u. Reduktonate*, F. Enke, Stuttgart 1957, S. 69 ff.

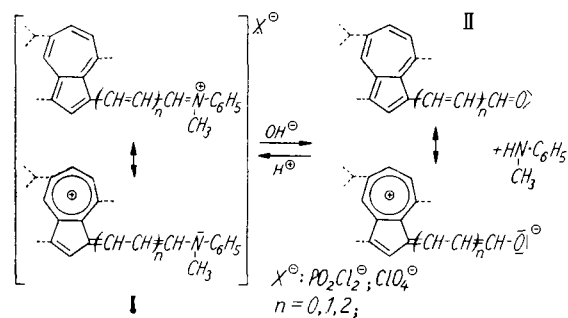
Synthese von Azulen-polyenalen

Von Dr. C. JUTZ

Organisch-Chemisches Institut der T. H. München

Eine Aldehyd-Gruppe kann in das nucleophile Gerüst des Azulens in 1- oder 3-Stellung durch Vilsmeier-Reaktion leicht eingeführt werden¹⁾. Entsprechend erlaubt die „vinyloge Vilsmeier-Reaktion“ mit 1-N-Methylanilido-propen-1-al-3 und 1-N-Methylanilido-pentadien-1.3-al-5 (= Zinke-Aldehyd) als höheren Vinylogen des N-Methylformanilids die Darstellung bisher schwer zugänglicher Polyenale²⁾.

Aus Azulen und N-Methylanilido-propenal (bzw. Zinke-Aldehyd) in Tetrahydrofuran entsteht bei Zugabe von Phosphoroxychlorid zunächst ein Farbsalz, das als in Wasser schwerlösliches, gut kristallisierendes Perchlorat (I) in ca. 95–97% Ausbeute d.Th.



isoliert wird. I wird beim Schütteln in Chloroform-Lösung mit verd. Lauge in Azulen-polyenal und Methylanilin gespalten (II). Aus dem Aldehyd und Methylanilin erhält man mit Säure das Farbsalzkation zurück.

Verbindung	Fp °C	Lösung a) Alkohol, b) n-Hexan	Lösung des N-Methylanil-Salzes (Perchlorat)
1-[Azulen-1']-propen-1-al-(3) metall.-blau, glänz. Nadeln (n-Hexan)	84–85	a) olivbraun b) azurblau	blutrot
1-[Azulen-1']-pentadien-1.3-al-(5) moosgrün, glänz. kurze Nadeln (n-Hexan)	94–95	a) rotbraun b) blaugrün, dünne Schicht gelbgrün	violettblau
1-[Guajazulen-3']-propen-1-al-(3) metall.-blau, glänz. Drusen (n-Hexan)	125	a) olivbraun b) blaugrün, dünne Schicht gelbgrün	violettrot
1-[Guajazulen-3']-pentadien-1.3-al-(5) graphit-graue, glänz. Blättchen od. Nadeln (n-Hexan)	139–140	a) braunrot b) grasgrün, dünne Schicht gelb	blau

Die erhaltenen Polyenale sind relativ beständig. Sie zeigen die von K. Hafner und C. Bernhard für die Grundaldehyde angegebenen Reaktionen: Löslichkeit in verd. Säuren, Bildung von Enoläthersalzen bei Einwirkung von Alkylierungsmitteln.

Eingegangen am 26. März 1958 [Z 598]

¹⁾ Vgl. *Naturwissenschaften* 44, 352 [1957] u. diese Ztschr. 69, 532 [1957]. — ²⁾ Vgl. diese Ztschr. 69, 104 [1957].

Über aromatische Diäthynyl-Kohlenwasserstoffe Äthinierungsreaktionen, V. Mittel. 1)

Von Prof. Dr. W. RIED, Dr. H. J. SCHMIDT
und Dipl.-Chem. K. WESSELBORG²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Eine Notiz von W. Chodkiewicz und Mitarbeitern³⁾ veranlaßt uns, weitere Arbeiten über Reduktionen von Chindiolen mitzuteilen. — Bei der Reduktion von Chinon-bis-alkin-tetraolen zu Chinon-bis-kumulen¹⁾ reduzierten wir auch die einfachen Diäthynyl-chindiole zu aromatischen Diäthynyl-Kohlenwasserstoffen. Durch Einwirkung von SnCl_2 , Natriumdithionit oder Titan(III)-chlorid erhält man aus 1.4-Diäthynyl-1.4-dihydroxy-cyclohexadien-(2.5) das 1.4-Diäthynyl-benzol (Fp 95°C) (I) und aus 9.10-Diäthynyl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-anthracen das 9.10-Diäthynyl-anthracen (II). II kristallisiert in gelben Nadeln, die sich bei 86–88°C in eine braunschwarze, unschmelzbare Substanz umwandeln. I und II sind fluoreszierende, lichtempfindliche Substanzen.

Von I haben wir mit Formaldehyd und Diäthylamin die Mannich-Base hergestellt. Sie ist ein schwach gelbes Öl vom $\text{Kp}_{0.4}$ 108–110°C. Die Base bildet ein in rechteckigen Tafeln kristallisierendes Hydrochlorid vom Fp 187–188°C. Über C-Alkylierungen mit den Mannich-Basen der Diäthynyl-Kohlenwasserstoffe werden wir gesondert berichten.

Eingegangen am 26. März 1958 [Z 606]

¹⁾ IV. Mittel. W. Ried u. G. Dankert, diese Ztschr. 69, 614 [1957]. — ²⁾ K. Wesselborg, Teil der Dissertation, Frankfurt/M. 1958. — ³⁾ W. Chodkiewicz, P. Cadot u. A. Willemart, C. Rend. hebd. Séances Acad. Sci. 245, 2061 [1957].