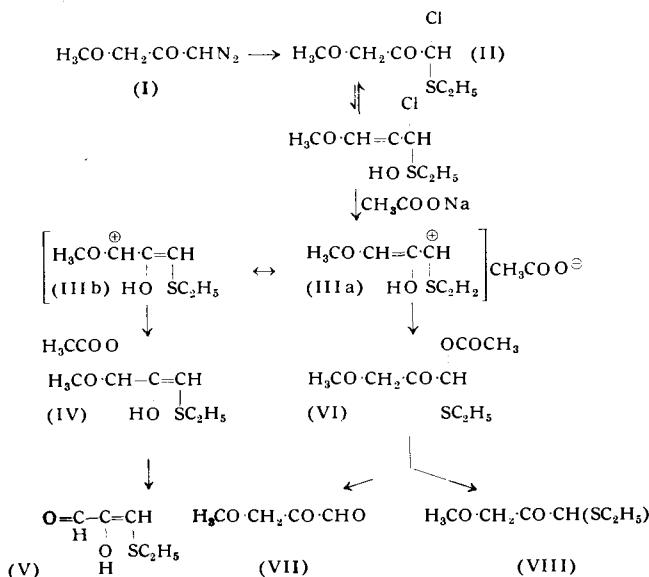
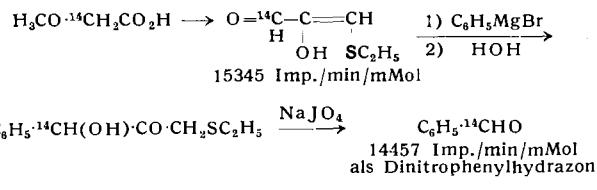


aus Äther durch Tiefkühlung oder bei der Vakuumsublimation in farblosen Kristallen erhalten wird. Es handelt sich um den ersten Vertreter eines Redukton-thioäthers, das 3-Äthylmercapto-2-hydroxy-acrolein oder 3-Äthylmercapto-2-hydroxy-propen-(2)-al-(1) (V). Die Verbindung reduziert *Tiulmans*' Reagens in neutralem Medium äußerst langsam und Silbernitrat in saurer Lösung gar nicht; FeCl_3 gibt eine einige Zeit beständige Blauviolettfärbung. Mit aromatischen Aminen entstehen schnell die gleichen Kondensationsprodukte, wie sie mit Triose-reduktoren 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-[2-¹⁴C] gestützt: Das die Methoxy-Gruppe tragende C-Atom liefert die Aldehyd-Gruppe des Reduktion-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) $\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{H} \quad \quad \text{O} \quad \text{SC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 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.

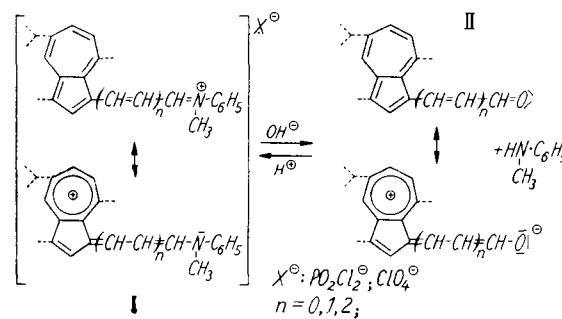
Synthese von Azulen-polyenalen

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 „vinylene Vilsmeier-Reaktion“ mit 1-N-Methylanilido-propen-1-al-3 und 1-N-Methylanilido-pentadien-1,3-al-5 (= Zincke-Aldehyd) als höheren Vinylogenen des N-Methylformanilids die Darstellung bisher schwer zugänglicher Polyyneale²⁾.

Aus Azulen und N-Methylanilido-propenol (bzw. Zincke-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 Farbsalzketon 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 Polycnale 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 Diäthyl-Kohlenwasserstoffe Äthinierungsreaktionen. V. Mitteil.¹⁾

Von Prof. Dr. W. RIED, Dr. H. J. SCHMIDT
und Dipl.-Chem. K. WESSELBOORG²⁾

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-kumulenen¹⁾ 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-anthrazen das 9,10-Diäthynyl-anthrazen (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 K_p , 108–110 °C. Die Base bildet ein in rechteckigen Tafeln kristallisiertes Hydrochlorid vom F_p 187–188 °C. Über C-Alkylierungen mit den Mannich-Basen der Diäthyl- und Diäthindyl-Kohlenwasserstoffe werden wir gesondert berichten.

Eingegangen am 26. März 1958 [Z 606]

¹⁾ IV. Mitteil. 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. hebdo. Séances Acad. Sci. 245, 2061 [1957].