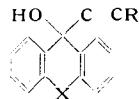


## Umsetzung von Xanthon und Thioxanthon mit Alkinen Äthinierungsreaktionen, VI. Mitteil.

Von Prof. Dr. W. RIED und Dipl.-Chem. J. SCHÖNHERR<sup>1)</sup>  
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Pyrone, Thiopyrone und Pyridone sind in ihrem molekularen Aufbau in gewissen Beziehungen mit Chinonen vergleichbar. Da sich Chinone leicht äthinieren<sup>2)</sup> lassen, wurde die Reaktion auf die genannten Substanzen übertragen. Wir haben Xanthon, Thioxanthon und N-Methyl-acridon in flüssigem Ammoniak mit den Alkalialzalen von Acetylen und Phenylacetylen umgesetzt und erhielten:

- I: R = H, X = O Äthinyl-xanthydrol (Fp 67–68 °C)  
 II: R = –C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = O Phenyläthinyl-xanthydrol (Fp 121–122 °C)  
 III: R = H, X = S Äthinyl-thioxanthydrol (Fp 98–99 °C)  
 IV: R = H, X = N–CH<sub>3</sub>



Mit der Strukturaufklärung von IV sind wir beschäftigt. I wurde katalytisch hydriert und ergab ein Produkt, das mit dem von Conant<sup>3)</sup> beschriebenen Äthyl-xanthydrol identisch ist. Mit ammoniakalischer AgNO<sub>3</sub>-Lösung bilden I und III einen weißen, gegen Licht empfindlichen Niederschlag. — Die IR-Spektren von I und II zeigen die für –C–CH und für –C=CR charakteristischen Valenzschwingungen. Die Umsetzung von Xanthon mit Acetyleng-magnesium-bromid nach Grignard führte zu einem von I verschiedenen, gut kristallisierten Produkt vom Fp 95–96 °C.

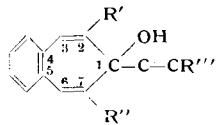
Eingegangen am 26. März 1958 [Z 607]

<sup>1)</sup> Aus d. Dissertation J. Schönher, Frankfurt/M., 1958. — <sup>2)</sup> W. Ried u. H. J. Schmidt, diese Ztschr. 69, 205 [1957] u. W. Ried u. H. J. Schmidt, Chem. Ber. 90, 2553 [1957]. — <sup>3)</sup> J. B. Conant, L. F. Small u. A. W. Sloan, J. Amer. chem. Soc. 48, 1748 [1926].

## Umsetzung von Benzotroponen mit Acetylen Äthinierungsreaktionen, VII. Mitteil.

Von Prof. Dr. W. RIED und Dipl.-Chem. HARRY MÜLLER<sup>1)</sup>  
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Analog zu den Äthinierungsreaktionen mit Chinonen haben wir diese Reaktion auf Benzotropone übertragen. Bei Zugabe der Lösung der Benzotropone in Toluol oder anderen inerten organischen Lösungsmitteln zu Alkali-acetylidien in flüssigem Ammoniak bei ca. –40 °C erhält man die entspr. 1-Äthiny-1-hydroxy-4,5-benzo-cycloheptatriene(2,4,6) (Äthinyl-benzotropole).



- I. R' = R'' = Phenyl, R''' = H Fp 139 °  
 II. R' = CH<sub>3</sub>, R'' = H, R''' = H Fp 89 °

Es sind gut kristallisierende, haltbare Substanzen, die z. Zt. eingehend studiert werden.

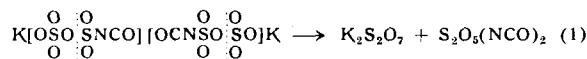
Eingegangen am 26. März 1958 [Z 608]

<sup>1)</sup> Dissertation H. Müller, Frankfurt/M. 1958.

## Isocyanate der Schwefelsäure und der Dischwefelsäure

Von Priv.-Doz. Dr. R. APPEL und Dipl.-Chem. H. GERBER<sup>1)</sup>  
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Während Sulfuryl-di-isocyanat, O<sub>2</sub>S(NCO)<sub>2</sub>, durch Umsetzung von Sulfuryl-chlorisocyanat mit Silbercyanat in 80 % Ausbeute zugänglich ist<sup>1)</sup>, gelang die Darstellung des Disulfuryl-isocyanats durch Reaktion von Kaliumcyanat mit SO<sub>3</sub>. Bei vorsichtigem Aufdestillieren von trockenem SO<sub>3</sub> auf Kaliumcyanat verflüssigt sich das Reaktionsgemisch; es wird nach Abziehen des überschüssigen Schwefeltrioxyds wieder fest und hat ungefähr die Zusammensetzung KOCN·2 SO<sub>3</sub>. Im Vakuum erhitzt, sublimiert Disulfuryl-isocyanat in prächtigen nadelförmigen Kristallen (Fp 26 °C) heraus. Das S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(NCO)<sub>2</sub> entsteht vermutlich nach dem Schema<sup>2)</sup>:



Bei der Hydrolyse entweicht CO<sub>2</sub> und Amidosulfonsäure bleibt zurück. Reaktion (1) verläuft nicht quantitativ. Anscheinend ist unter den Reaktionsprodukten auch das Cyanat der Dischwefelsäure; es konnte jedoch noch nicht isoliert werden. Wenn sich das Reaktionsgut beim Aufdestillieren des SO<sub>3</sub> stärker erwärmt, so reagieren schließlich Kaliumcyanat und SO<sub>3</sub> sehr heftig miteinander, wobei der Kolbeninhalt zum Glühen kommt. Dabei wird der Stickstoff durch Schwefeltrioxyd oxydiert.

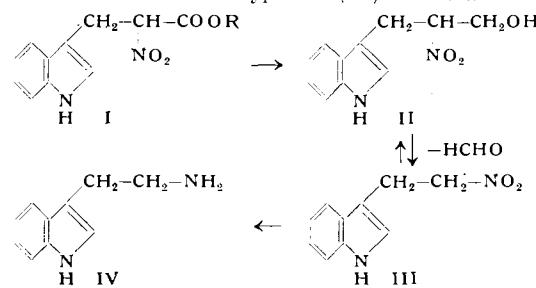
Eingegangen am 8. April 1958 [Z 605]

<sup>1)</sup> Experimentell mitbearbeitet von cand. chem. H. Rittersbacher. — <sup>2)</sup> R. Appel u. H. Gerber, Chem. Ber., im Druck. — <sup>3)</sup> Vgl. hierzu auch E. Hayek, Oe. P. 173697; R. Appel, Habilitationsschrift, Heidelberg 1954, S. 47; H. A. Lehmann u. W. Holznagel, Z. anorg. allg. Chem. 293, 314 [1958].

## Tryptamin durch LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion von β-Indolyl-α-nitro-propionsäureester

Von Prof. Dr. H. HELLMANN und cand. chem. D. STARNCK  
Chemisches Institut der Universität Tübingen

β-Indolyl-α-nitro-propionsäureester (I)<sup>1)</sup> wird von überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid reduktiv zum Tryptamin (IV) abgebaut. Primär wird I wohl zu II reduziert, welcher Formaldehyd verliert und dann III zum Tryptamin (IV) reduziert.



Die Ausbeute beträgt 90 % d. Th. Über Einzelheiten sowie die Reduktion anderer α-Nitro-carbonsäureester zu prim. Aminen wird an anderer Stelle berichtet werden.

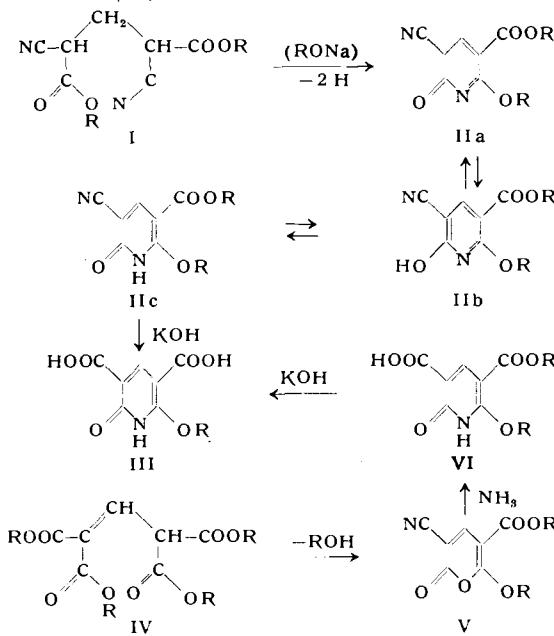
Eingegangen am 8. April 1958 [Z 602]

<sup>1)</sup> Darstellungen: D. A. Lytle u. D. I. Weisblat, J. Amer. chem. Soc. 69, 2118 [1947]; D. I. Weisblat u. D. A. Lytle, ebenda 71, 3079 [1948].

## Pyridin-Ringschluß von Methylen-bis-cyanessigestern

Von Prof. Dr. H. HELLMANN  
und Dipl.-Chem. K. SEEGMÜLLER  
Chemisches Institut der Universität Tübingen

Methylen-bis-cyanessigerster (I) (Darstellung<sup>1)</sup>) geben bei mehrstündigem Kochen in Alkohol in Gegenwart von Natriumalkoholat II. Alkalische Verseifung führt zu den 2-Hydroxy-6-alkoxy-pyridin-3,5-dicarbonsäuren (III), welche auch aus Methylen-bis-malonestern (IV) über V und VI nach Verseifung des letzteren



gewonnen werden können<sup>2</sup>). Die auf beiden Wegen gewonnenen III liefern identische IR-Spektren und geben keine Schmelzpunktsdepression, womit die Konstitution für die cyclischen Konstitutionsprodukte der Methylen-bis-cyanessiger (II) bewiesen ist.

Eingegangen am 8. April 1958 [Z 603]

<sup>1)</sup> H. Hellmann u. K. Seegmüller, Chem. Ber. 90, 535 [1957]. —  
<sup>2)</sup> M. Guthzeit u. O. Dressel, Liebigs Ann. Chem. 262, 89 [1891].

## Zur Darstellung von Indol- aus Oxindol-Derivaten

Von Doz. Dr. H. PLIENINGER und Dr. G. WERST

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die Umwandlung von Oxindol-Akkomplingen in Indol-Derivate ist ein bisher ungelöstes Problem. In manchen Fällen führt bei N-Alkyloxindolen die Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> zum Ziel<sup>1)</sup>. Die Methode versagt bei am Stickstoff unsubstituierten Oxindolen und solchen Derivaten die gegen LiAlH<sub>4</sub> empfindliche Gruppen tragen. Die beim Grundkörper beschriebene „Zinkstaub-Destillation“ verbietet sich bei komplizierteren Verbindungen.

Wie wir fanden, gelingt der Übergang in manchen Fällen über geschwefelte Verbindungen, wie sie aus Oxindolen mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> entstehen. Kocht man die oft nicht gut definierten gelben Reaktionsprodukte mit einer größeren Menge Raney-Nickel in Alkohol, so erhält man Indol-Derivate in Ausbeuten bis zu 70 % d.Th. Der Vorgang entspricht der von Th. Wieland und G. Schmidt gefundenen Entschwefelung des Phalloidins mit Raney-Nickel<sup>2)</sup>.

Beispiel: Überführung von 3-Benzyl-oxindol in 3-Benzyl-indol. 0,5 g 3-Benzyl-oxindol werden mit 0,15 g P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> in 15 cm<sup>3</sup> Pyridin 3 h bei 110 °C gerührt. Die Mischung wird nach dem Abkühlen in 40 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen und die organischen Anteile in Benzol aufgenommen. Nach dem Eindampfen des Benzols verbleiben 0,5 g eines roten Öls. Es wird in 20 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und mit 2 g Raney-Nickel 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Filtern dampft man auf 5 cm<sup>3</sup> ein und erhält beim Abkühlen auf 0 °C 0,4 g eines kristallisierten Niederschlags vom Fp 107–9 °C. Der Mischschmelzpunkt mit 3-Benzylindol ergibt keine Depression.

Eingegangen am 16. April 1958 [Z 613]

<sup>1)</sup> P. L. Julian u. H. C. Printy, J. Amer. chem. Soc. 71, 3206 [1949]. —  
<sup>2)</sup> Th. Wieland u. G. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 577, 215 [1952].

## Analyse von Triphenylzinn-Verbindungen

Von Dr. R. BOCK, Dr. S. GORBACH  
und cand. chem. H. OESER

Analytisches Laboratorium der Farbwerke Hoechst AG.,  
Frankfurt/M.-Höchst\*

Die Verwendung von Triphenylzinn-Verbindungen zum Pflanzenschutz<sup>1, 2)</sup> erfordert Bestimmungsmethoden für diese Stoffe und ihre Zersetzungspunkte. Bisher sind nur Analysenverfahren für Alkylzinnverbindungen beschrieben<sup>3, 4)</sup>. Die Analyse von Gemischen aus Triphenylzinn(IV)-, Diphenylzinn(IV)- und anorganischen Zinn(IV)-Verbindungen (einschl. der Zinnkomplexe mit organischen Säuren) ist auf Grund folgender Reaktionen möglich: Versetzt man eine schwefelsaure, wäßrige Lösung eines derartigen Gemisches mit natriumtartrat-haltiger Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, so fällt Triphenyl-zinnhydroxyd aus, das in CHCl<sub>3</sub> gelöst werden kann; dabei bleiben die Tartrat-Komplexe von Diphenyl- und anorganischen Zinn-Verbindungen in der Wasserschicht. Nach Zusatz von Äthylendiamin-tetraessigsäure (Na-Salz) und Pyrrolidin-dithiocarbamat kann man die Diphenylzinn-Verbindungen mit Chloroform aus der wäßrigen Lösung ausschütteln, während die Komplexe der Äthylendiamin-tetraessigsäure mit anorganischem Zinn in der Wasserschicht verbleiben. Die einzelnen, voneinander getrennten Verbindungen können nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und der Zerstörung organischer Substanz über Zinn-Bestimmungen nach bekannten Methoden erfaßt werden.

Arbeitsvorschrift: Die schwach schwefelsaure (ca. 0,2–0,3 n) Ausgangslösung wird im Schütteltrichter mit soviel Dinatriumtartrat und Natronlauge versetzt, daß sie etwa 0,05 n an NaOH und 0,1 molar an Dinatriumtartrat ist; Volumen ca. 50 ml. Man entfernt das Triphenyl-zinnhydroxyd durch zweimaliges Schütteln mit je 10 ml CHCl<sub>3</sub>; die vereinigten Chloroform-Phasen werden mit 5 ml Tartrat-NaOH-Lösung (wie oben zusammengesetzt) geschüttelt; diese wässrige Lösung wird mit der ersten vereinigt. Man neutralisiert die wässrige Phase mit verd. Schwefelsäure, gibt 7 ml 0,5 proz. Pyrrolidin-dithiocarbamat-Lösung und 10 ml 0,5 proz. Komplexon-III-Lösung zu und stellt den pH-Wert mit Borat-Puffer auf 8,0 ein (Glaselektrode). Aus dieser Lösung wird der Diphenylzinn-Komplex mit 2 mal 10 ml CHCl<sub>3</sub> ausgeschüttelt. Man vereinigt beide Chloroform-Portionen, schüttelt sie mit 5 ml NaOH-Tartrat-Lösung und gibt die letztere Lösung zur Wasserschicht.

Die drei Fraktionen werden einzeln durch Eindampfen und Behandeln mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> weiterverarbeitet. Die Ergebnisse von Beleganalysen mit synthetischen Gemischen zeigt Tabelle 1 (polarographische Sn-Bestimmung, Zumischmethode).

	µg Sn als (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnCl	µg Sn als (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	µg Sn als Sn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
gegeben	10	98	0
gef.	11	106	—
gegeben	96	108	0
gef.	99	108	—
gegeben	102	10	0
gef.	100	10	—
gegeben	31	29	100
gef.	32	28	93
gegeben	0	0	35
gef.	<1	<1	31

Tabelle 1

Dr. Price (Tin-Research-Institute) sei für anregende Diskussionen, Dr. Brückner für Überlassung der zinn-organischen Verbindungen gedankt.

Eingegangen am 14. April 1958 [Z 609]

\* ) Kurze Originalmitteilung, die an anderer Stelle nicht mehr veröffentlicht wird. —<sup>1)</sup> G. J. M. van der Kerk, DBP. 950970, 1952. —

<sup>2)</sup> Vortrag K. Härtel, 28. 11. 1957, Batelle-Institut, Frankfurt/M. —

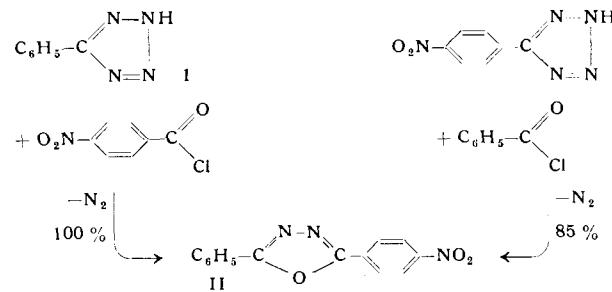
<sup>3)</sup> W. N. Aldridge u. J. E. Cremer, Analyst 82, 37 [1957]. —<sup>4)</sup> J. W. Price, Chem. Trade J. chem. Engr. 1957, 1503.

## Acylierung 5-substituierter Tetrazole zu 1,3,4-Oxdiazolen

Von Prof. Dr. R. HUISGEN, Dr. J. SAUER  
und H. J. STURM

Institut für Organische Chemie der Universität München

Läßt man p-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin auf das an sich thermisch recht stabile 5-Phenyl-tetrazol einwirken, so wird schon beim gelinden Erwärmen 1 Moläquival. Stickstoff entbunden und quantitativ 2-Phenyl-5-p-nitrophenyl-1,3,4-oxdiazol (II) gebildet. II entsteht auch aus den korrespondierenden Komponenten. Hydrolyse und unabhängige Synthese beweisen die Konstitution.



Die glatte Reaktion ist in weiten Grenzen verallgemeinerbar und bietet einen neuen Zugang zu Oxdiazolen<sup>1)</sup>, zumal die 5-Aryl-tetrazole aus Aryl-cyaniden und Lithiumazid in Methylglykol<sup>2)</sup> leicht erhältlich sind. Tetrazole mit folgenden 5-Substituenten wurden der Reaktion unterworfen: Phenyl-, p-Tolyl-, p-Anisyl-, p-Nitro-phenyl-, Benzyl-, Benzhydryl-, Methyl-, n-Hexyl-, Isopropyl-, Amino-. Als Acylierungsmittel dienten Benzoyl-, o- und p-Nitro-benzoyl-, 3,5-Dinitro-benzoyl-, p-Cyan-benzoyl-, p-Toluyl-, Acetyl-, Succinyl-, Oxalyl- und Phenylacetylchlorid sowie Acet- und Benzoëanhydrid. Unter geeigneten Acylierungsbedingungen lassen sich die als Zwischenstufe auftretenden Acyl-tetrazole (vgl. IV) quantitativ isolieren.

p-Phenyl-bis-tetrazol-(5) liefert mit 2 Äquival. Benzoylchlorid 95 % der Verbindung III.



Die Verwendung von p-Cyan-benzoylchlorid ermöglicht anschließend eine erneute Bis-tetrazol-Synthese und bei nachfolgender Acylierung die weitere lineare Angliederung aromatischer Ringe. Es eröffnet sich hier ein kontrollierter Weg zu definierten Polyaromataten.