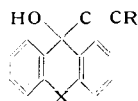


Umsetzung von Xanthon und Thioxanthon mit Alkinen Äthinierungsreaktionen, VI. Mitteil.

Von Prof. Dr. W. RIED und Dipl.-Chem. J. SCHÖNHERR¹⁾
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 äthinieren²⁾ lassen, wurde die Reaktion auf die genannten Substanzen übertragen. Wir haben Xanthon, Thioxanthon und N-Methyl-acridon in flüssigem Ammoniak mit den Alkalisalzen von Acetylen und Phenylacetylen umgesetzt und erhielten:

- I: R = H, X = O Äthinyl-xanthydro (Fp 67–68 °C)
II: R = –C₆H₅, X = O Phenyläthinyl-xanthydro (Fp 121–122 °C)
III: R = H, X = S Äthinyl-thioxanthydro (Fp 98–99 °C)
IV: R = H, X = N–CH₃



Mit der Strukturaufklärung von IV sind wir beschäftigt. I wurde katalytisch hydriert und ergab ein Produkt, das mit dem von Conant³⁾ beschriebenen Äthyl-xanthydro identisch ist. Mit ammoniakalischer AgNO₃-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 Acetylen-magnesium-bromid nach Grignard führte zu einem von I verschiedenen, gut kristallisierten Produkt vom Fp 95–96 °C.

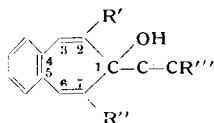
Eingegangen am 26. März 1958 [Z 607]

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

Umsetzung von Benzotropen mit Acetylen Äthinierungsreaktionen, VII. Mitteil.

Von Prof. Dr. W. RIED und Dipl.-Chem. HARRY MÜLLER¹⁾
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Analog zu den Äthinierungsreaktionen mit Chinonen haben wir diese Reaktion auf Benzotrope übertragen. Bei Zugabe der Lösung der Benzotrope in Toluol oder anderen inerten organischen Lösungsmitteln zu Alkali-acetylen in flüssigem Ammoniak bei ca. –40 °C erhält man die entspr. 1-Äthinyl-1-hydroxy-4,5-benzocycloheptatriene(2.4.6) (Äthinyl-benzotrope).



- I. R' = R'' = Phenyl, R''' = H Fp 139 °
II. R' = CH₃, R'' = H, R''' = H Fp 89 °

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

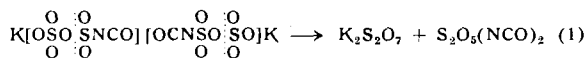
Eingegangen am 26. März 1958 [Z 608]

¹⁾ Dissertation H. Müller, Frankfurt/M. 1958.

Isocyanate der Schwefelsäure und der Dischwefelsäure

Von Priv.-Doz. Dr. R. APPEL und Dipl.-Chem. H. GERBER*)
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Während Sulfuryl-di-isocyanat, O₂S(NCO)₂, durch Umsetzung von Sulfuryl-chlorisocyanat mit Silbercyanat in 80% Ausbeute zugänglich ist¹⁾, gelang die Darstellung des Disulfuryl-isocyanats durch Reaktion von Kaliumcyanat mit SO₃. Bei vorsichtigem Aufdestillieren von trockenem SO₃ auf Kaliumcyanat verflüssigt sich das Reaktionsgemisch; es wird nach Abziehen des überschüssigen Schwefeltrioxyds wieder fest und hat ungefähr die Zusammensetzung KOCN·2 SO₃. Im Vakuum erhitzt, sublimiert Disulfuryl-isocyanat in prächtigen nadelförmigen Kristallen (Fp 26 °C) heraus. Das S₂O₅(NCO)₂ entsteht vermutlich nach dem Schema²⁾:



Bei der Hydrolyse entweicht CO₂ 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 SO₃ stärker erwärmt, so reagieren schließlich Kaliumcyanat und SO₃ sehr heftig miteinander, wobei der Kolbeninhalt zum Glühen kommt. Dabei wird der Stickstoff durch Schwefeltrioxyd oxydiert.

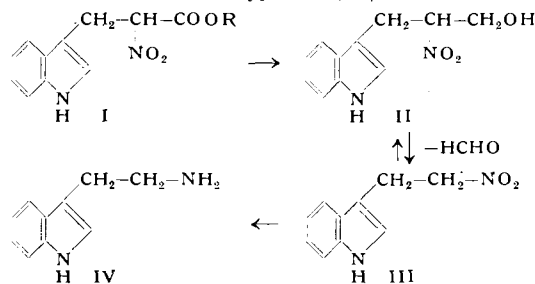
Eingegangen am 8. April 1958 [Z 605]

*) Experimentell mitbearbeitet von cand. chem. H. Rittersbacher. – ¹⁾ R. Appel u. H. Gerber, Chem. Ber., im Druck. – ²⁾ 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 LiAlH₄-Reduktion von β-Indolyl-α-nitro-propionsäureester

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

β-Indolyl-α-nitro-propionsäureester (I)¹⁾ wird von überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid reaktiv 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]

¹⁾ Darstellungen: D. A. Lyttle u. D. I. Weisblat, J. Amer. chem. Soc. 69, 2118 [1947]; D. I. Weisblat u. D. A. Lyttle, 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-cyanessigester (I) (Darstellung¹⁾) 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

