

gewonnen werden können²⁾). Die auf beiden Wegen gewonnenen III liefern identische IR-Spektren und geben keine Schmelzpunktd Depression, womit die Konstitution für die cyclischen Kondensationsprodukte der Methylen-bis-cyanessigester (II) bewiesen ist.

Eingegangen am 8. April 1958 [Z 603]

¹⁾ H. Hellmann u. K. Seegmüller, Chem. Ber. 90, 535 [1957]. — ²⁾ 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-Abkömmlingen in Indol-Derivate ist ein bisher ungelöstes Problem. In manchen Fällen führt bei N-Alkyloxindolen die Reduktion mit LiAlH₄ zum Ziel¹⁾. Die Methode versagt bei am Stickstoff unsubstituierten Oxindolen und solchen Derivaten die gegen LiAlH₄ 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 P₄S₁₀ 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-Nickel²⁾.

Beispiel: Überführung von 3-Benzoyloxindol in 3-Benzylindol. 0,5 g 3-Benzoyloxindol werden mit 0,15 g P₄S₁₀ in 15 cm³ Pyridin 3 h bei 110°C gerührt. Die Mischung wird nach dem Abkühlen in 40 cm³ 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 cm³ Alkohol gelöst und mit 2 g Raney-Nickel 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Filtrieren dampft man auf 5 cm³ ein und erhält beim Abkühlen auf 0°C 0,4 g eines kristallisierten Niederschlags vom Fp 107–9°C. Der Schmelzpunkt mit 3-Benzylindol ergibt keine Depression.

Eingegangen am 16. April 1958 [Z 613]

¹⁾ P. L. Julian u. H. C. Printy, J. Amer. chem. Soc. 71, 3206 [1949]. — ²⁾ 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^{1, 2)} erfordert Bestimmungsmethoden für diese Stoffe und ihre Zersetzungsprodukte. Bisher sind nur Analysenverfahren für Alkylzinnverbindungen beschrieben^{3, 4)}. 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 CHCl₃ gelöst werden kann; dabei bleiben die Tartrat-Komplexe von Diphenyl- und anorganischen Zinn-Verbindungen in der Wasserscheit. 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 Wasserscheit 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 CHCl₃; 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 0,5proz. Pyrrolidin-dithiocarbamat-Lösung und 10 ml 0,5proz. 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 CHCl₃ ausgeschüttelt. Man vereinigt beide Chloroform-Portionen, schüttelt sie mit 5 ml NaOH-Tartrat-Lösung und gibt die letztere Lösung zur Wasserscheit.

Die drei Fraktionen werden einzeln durch Eindampfen und Behandeln mit H₂SO₄ + HNO₃ weiterverarbeitet. Die Ergebnisse von Beleganalysen mit synthetischen Gemischen zeigt Tabelle 1 (polarographische Sn-Bestimmung, Zumischmethode).

	µg Sn als (C ₆ H ₅) ₃ SnCl	µg Sn als (C ₆ H ₅) ₂ SnCl ₂	µg Sn als Sn(SO ₄) ₂
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]

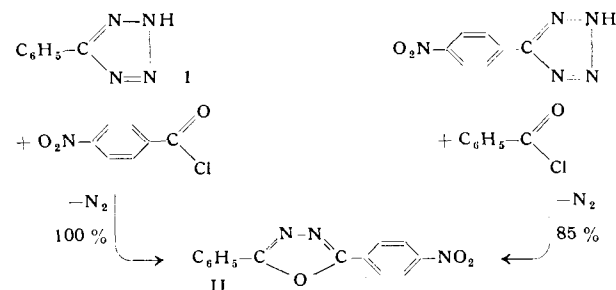
*) Kurze Originalmitteilung, die an anderer Stelle nicht mehr veröffentlicht wird. — ¹⁾ G. J. M. van der Kerk, DBP. 950970, 1952. — ²⁾ Vortrag K. Härtel, 28. 11. 1957, Batelle-Institut, Frankfurt/M. — ³⁾ W. N. Aldridge u. J. E. Cremer, Analyst 82, 37 [1957]. — ⁴⁾ J. W. Price, Chem. Trade J. chem. Engr. 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.



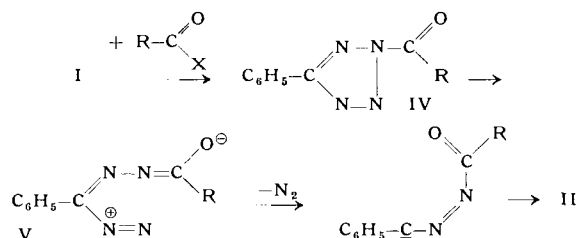
Die glatte Reaktion ist in weiten Grenzen verallgemeinerbar und bietet einen neuen Zugang zu Oxdiazolen¹⁾, zumal die 5-Aryl-tetrazole aus Aryl-cyaniden und Lithiumazid in Methylglykol²⁾ leicht erhältlich sind. Tetrazole mit folgenden 5-Substituenten wurden der Reaktion unterworfen: Phenyl-, p-Tolyl-, 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-Toluy-, Acetyl-, Succinyl-, Oxalyl- und Phenylacetylchlorid sowie Acet- und Benzoeanhydrid. 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 Polyaromaten.

Die leichte Spaltung der Aryl-pentazole in Arylazid + N₂³⁾ lehrte, daß aromatischer Charakter nicht zwangsläufig mit ther-



mischer Stabilität verbunden sein muß. Bei planmäßigen Untersuchungen in der Tetrazol-Reihe beobachteten wir Ringöffnungen

mehrerer Typen, von denen sich der oben beschriebene unter verblüffend milden Bedingungen vollzieht. In der konkurrierenden Amid-Mesomerie in IV sowie in der wirksamen Mesomeriestabilisierung von V sehen wir die Ursache für die spontane Öffnung des aromatischen Tetrazol-Ringes.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Förderung der Arbeit gedankt.

Eingegangen am 16. April 1958 [Z 612]

¹⁾ Das aus 5-p-Tolyl-tetrazol und Acetanhydrid erhaltene Produkt wurde von A. Pinner, Liebigs Ann. Chem. 293, 1 [1897] als N-Acetyl-p-toluamidin angesprochen. — ²⁾ Unveröffentl. Versuche von J. H. Markgraf in unserem Laboratorium [1956/57]. — ³⁾ R. Huisgen u. I. Ugi, Chem. Ber. 90, 2914 [1957]; I. Ugi u. R. Huisgen, ebenda 91, 531 [1958].

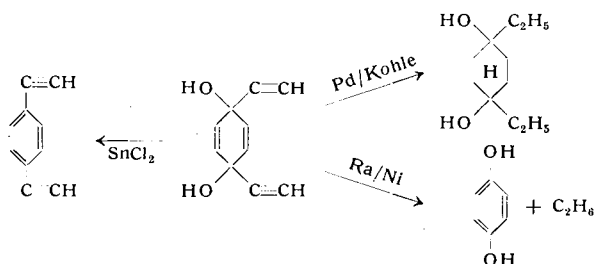
Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 27. Februar 1958

W. RIED, Frankfurt/M.: Über Reaktionen von Acetylen-Derivaten mit Chinonen.

Unter Bezug auf die Äthinierung von alicyclischen Diketonen¹⁾ und Chinonen²⁾ wurde über neue Äthinierungsprodukte von Chinon, Chloranil, Toluchinon, Naphthochinon, Menadion, Anthrachinon, Phenanthrenchinon und Pentacenchinon mit den Alkalisalzen des Acetylens und monosubstituierten Alkinen in flüssigem Ammoniak berichtet. Als monosubstituierte Alkine wurden Phenylacetylen, Methoxy-butenin, Vinylacetylen, Dialkyl-aminopropin, Hexenin und Propargylester verwandt. Die entstehenden „Chindiole“ wurden z.Tl. in sauerem Milieu in aromatische Alkine umgelagert. So entsteht aus „Diäthynyl-chindiol“ mit 2nHCl 4-Äthynyl-ω-chlor-acetophenon, mit 2nH₂SO₄ oder organischen Säuren, wie Essigsäure, 2,4-Diäthynyl-phenol. Di-phenyl-äthynyl-chindiol dagegen wird mit 2n HCl oder kalter 85proz. Ameisensäure in 2,4-Di-phenyläthynyl-phenol, mit siedender Ameisensäure dagegen in 4-Hydroxy-3-phenyläthynyl-phenylbenzylketon umgelagert. Diäthynyl-chindiol wird durch Pd-Köhle zu Diäthyl-cyclohexandiol-1,4, mit Raney-Nickel aber unter Äthan-Abspaltung zu Hydrochinon und schließlich mit Na-dithionit oder SnCl₂ unter Aromatisierung zu 1,4-Diäthynyl-benzol reduziert.

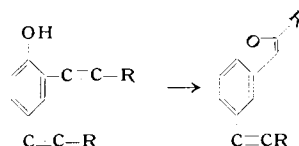


Diäthynyl-chindiole und Diäthynylbenzole, besonders Diäthynyl-anthrachin-diol(9.10) (I) und Diäthynyl-benzol(1.4) eignen sich zur

¹⁾ W. Ried u. H. J. Schmidt, Chem. Ber. 90, 2499 [1957]; W. Ried u. A. Urschel, ebenda 90, 2504 [1957].

²⁾ W. Ried u. H. J. Schmidt, diese Ztschr. 69, 205 [1957], Chem. Ber. 90, 2553 [1957].

weiteren Äthinierung von Ketonen, z. B. Fluorenon oder Benzophenon. Die aus I entstehenden Bis-alkin-tetraole lassen sich mit



SnCl₂ in Eisessig in die tiefgefärbten, gut kristallisierenden Anthrachinon-bis-kumulene umwandeln³⁾. 1,4-Dialkynyl-phenole wurden mit NaOH in Cumaron-Derivate umgewandelt. [VB 24]

GDCh-Ortsverband Leverkusen

am 20. März 1958

H. BÖHME, Marburg/L.: Über Aminomethylierungs- und Mercaptomethylierungs-Reaktionen.

Im Anschluß an die Aminomethylierungs-Reaktionen mit α-halogenierten Aminen⁴⁾ wurde auf analoge Umsetzungen der α-Acylamido-alkylhalogenide eingegangen, die sich in vielen Fällen zur Acylamidomethylierung bewährt haben⁵⁾ und von denen heute die verschiedensten aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Vertreter dargestellt sind.

Ähnlich wie α-halogenierte Thioäther zur Einführung von Alkylmercaptomethyl-Gruppen geeignet sind, kann man mit α-Chloralkyl-acyl-sulfiden⁶⁾ Acylmercaptalkyl-Gruppen in die verschiedensten Verbindungen einführen und durch solvolytische Abspaltung der Acyl-Reste anschließend die freien Mercaptomethyl-Verbindungen gewinnen. Außer den von E. Nürnberg dargestellten Umsetzungsprodukten mit β-Dicarbonyl-Verbindungen wurde besonders auf die mit tertiären Aminen von W. Schlephack gewonnenen α-Mercaptoalkyl-ammoniumsalze eingegangen, die durch große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind und die Darstellung einer Reihe neuartiger Verbindungstypen erlauben. [VB 23]

³⁾ W. Ried u. G. Dankert, diese Ztschr. 69, 614 [1957].

⁴⁾ H. Böhme, E. Mundlos u. W. Lehnert, diese Ztschr. 68, 224 [1956].

⁵⁾ H. Böhme u. F. Eiden, diese Ztschr. 69, 185 [1957]; vgl. auch H. Hellmann, ebenda 69, 463 [1957].

⁶⁾ H. Böhme, DBP. 869064 vom 18. 12. 1951.

Rundschau

Der Unfall im Plutonium-Werk Windscale (Cumberland)¹⁾ wurde von den europäischen Photofabriken registriert. Die betrieblichen Schutzmaßnahmen waren aber bisher ausreichend, um einen Produktionsausfall an Photomaterial zu verhüten. Auch die meisten Atombombenexperimente blieben in der Photoindustrie nicht unbemerkt. (Physik. Bl. 14, 131 [1958]). —Bo. (Rd 92)

Das Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure aus Luft mit Hilfe radioaktiver Strahlung, welches P. Hardeck und S. Dondes entwickelten, wurde von ihnen am Brookhaven National Laboratory im halotechnischen Maßstab erprobt; man erwartet die Ankündigung des Baues einer großtechnischen Anlage. Bei dem Verfahren wird Luft bei Drucken von rd. 10 atm und mehr und etwa 200 °C der Strahlung von ²³⁵U ausgesetzt, worauf man in 5 bis 15% Ausbeute Stickoxyde erhält. Das ²³⁵U ist in feinen Glasfasern ent-

¹⁾ S. diese Ztschr. 70, 61 [1958].

halten und die von ihm sowie seinen Folgeprodukten ausgesandte β- und γ-Strahlung zerschlägt die O₂- und N₂-Molekeln der Luft, so daß sich die Stickoxyde bilden können. 1 Mol ²³⁵U in auf 20% angereicherter Form (Wert etwa 6000 \$) sollte bei 50proz. Ausbeute rd. 70 t gebundenen Stickstoff liefern (Wert etwa 10000 \$). Die Rentabilität des Verfahrens kann verbessert werden, wenn man bei höheren Temperaturen arbeitet, so daß ein entspr. Reaktor gleichzeitig eine wirtschaftliche Wärmequelle darstellt. (Chem. Engng., Febr. 1958 S. 55/58). —Bo. (Rd 145)

Pyrometallurgische Trennung des Urans von Thorium. P. Chiotti und H. E. Shoemaker untersuchten die Gleichgewichte am Magnesium-reichen Ende des Systems Magnesium/Thorium/Uran. Die Löslichkeiten von Uran in reinem Magnesium und in Magnesium mit 16 bzw. 35% Thorium betragen bei 650 °C 0,002, 0,004 bzw. 0,007%; bei 1132 °C sind die Werte 0,17, 0,14 und 0,14%. Etwas