

gewonnen werden können²). 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]

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-Benzyl-oxindol in 3-Benzyl-indol. 0,5 g 3-Benzyl-oxindol 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 Filtern 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 Mischschmelzpunkt 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 Zersetzungspunkte. 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 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 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 0,5 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 CHCl₃ 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 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. —

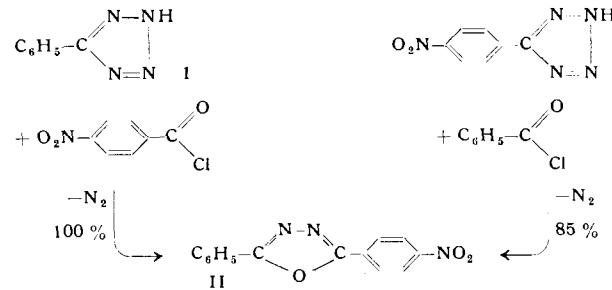
³⁾ W. N. Aldridge u. J. E. Cremer, Analyst 82, 37 [1957]. —⁴⁾ J. W. Price, Chem. Trade J. chem. Engr. 1957, 1503.

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-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.