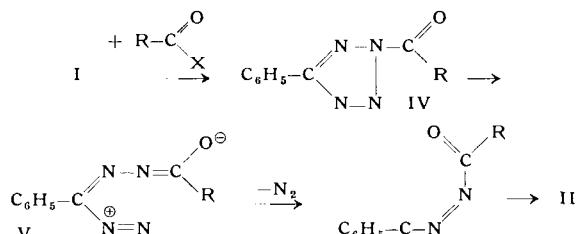


Die leichte Spaltung der Aryl-pentazole in Arylazid + N_2 ³⁾ lehrte, daß aromatischer Charakter nicht zwangsläufig mit ther-



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. 298, 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].

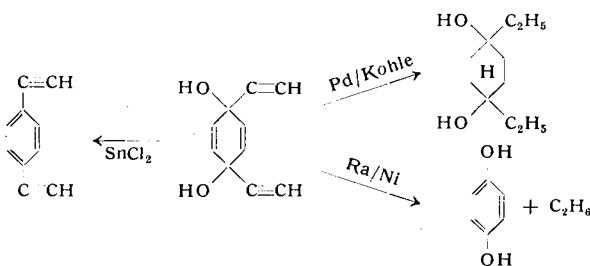
Versammlungsberichte

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, Toluechinon, Naphthochinon, Menadion, Anthrachinon, Phenanthrenchinon und Pentacencchinon mit den Alkalialzen des Acetylen und monosubstituierten Alkinen in flüssigem Ammoniak berichtet. Als monosubstituierte Alkine wurden Phenylacetylen, Methoxy-butnen, Vinylacetylen, Dialkyl-amino-propin, Hexenin und Propargylester verwandt. Die entstehenden „Chindiole“ wurden z.Tl. in sauerem Milieu in aromatische Alkine umgelagert. So entsteht aus „Diäthinyl-chindiol“ mit 2nHCl 4-Aäthinyl- ω -chlor-acetophenon, mit 2nH₂SO₄ oder organischen Säuren, wie Essigsäure, 2,4-Diäthinyl-phenol. Di-phenyl-äthinyl-chindiol dagegen wird mit 2n HCl oder kalter 85 proc. Ameisensäure in 2,4-Di-phenyläthinyl-phenol, mit siedender Ameisensäure dagegen in 4-Hydroxy-3-phenyläthinyl-phenylbenzylketon umgelagert. Diäthinyl-chindiol wird durch Pd-Kohle zu Diäthinyl-cyclohexanol-1,4, mit Raney-Nickel aber unter Äthan-Abspaltung zu Hydrochinon und schließlich mit Na-dithionit oder SnCl₂ unter Aromatisierung zu 1,4-Diäthinyl-benzol reduziert.



Diäthinyl-chindiole und Diäthinylbenzole, besonders Diäthinyl-anthrachin-diol(9,10) (I) und Diäthinyl-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].

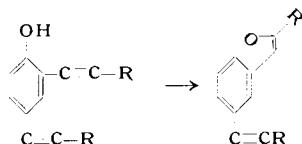
Rundschau

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 verbüten. 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 Luff mit Hilfe radioaktiver Strahlung, welches P. Hartec und S. Dondes entwickelten, wurde von ihnen am Brookhaven National Laboratory im halbtechnischen 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 ^{235}U ausgesetzt, worauf man in 5 bis 15% Ausbeute Stickoxyde erhält. Das ^{235}U ist in feinen Glasfasern ent-

¹⁾ S. diese Ztschr. 70, 61 [1958].

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



SnCl₂ in Eisessig in die tiefgefärbten, gut kristallisierenden Anthrachinon-bis-kumulene umwandeln³⁾. 1,4-Dialkinyphenole 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.

Ahnlich wie α -halogenierte Thioäther zur Einführung von Alkylmercaptopmethyl-Gruppen geeignet sind, kann man mit α -Chloralkyl-acyl-sulfiden⁶⁾ Acylmercaptopalkyl-Gruppen in die verschiedensten Verbindungen einführen und durch solvolytische Abspaltung der Acyl-Reste anschließend die freien Mercaptomethyl-Verbündungen gewinnen. Außer den von E. Nürnberg dargestellten Umsetzungsprodukten mit β -Dicarbonyl-Verbündungen 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. Lehners, 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.

halten und die von ihm sowie seinen Folgeprodukten ausgesandte β - und γ -Strahlung zerstört die O_2 - und N_2 -Moleküle der Luft, so daß sich die Stickoxyde bilden können. 1 Mol ^{235}U in auf 20% angereicherter Form (Wert etwa 6000 \$) sollte bei 50 proz. 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