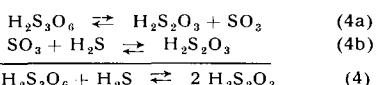
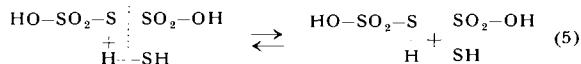


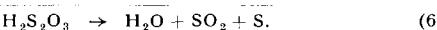
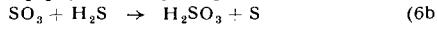
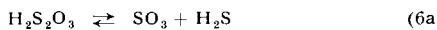
3. Gleichzeitig kann hauptsächlich zwischen -40°C und 0°C unter geeigneten Bedingungen, besonders bei hohen Absolutkonzentrationen der Reaktionspartner, auch Rückbildung von Thioschwefelsäure eintreten:



4. Mit überschüssigem H_2S tritt Thiolyse der Trithionsäure ein:



5. Besonders über 0°C läuft irreversibel die 6. Reaktion ab:



In äther-freiem Medium ist die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels für den Reaktionsablauf maßgebend. In stark polaren Lösungsmitteln oder bei Gegenwart von wenig Wasser konnte keine Bildung von Trithionsäure festgestellt werden. Auch bei Abwesenheit eines Lösungsmittels bildet sich bei -78°C mit einem großen Überschuß an flüssigem H_2S glatt Thioschwefelsäure, die frei von Trithionsäure ist.

Ähnlich wie H_2S reagieren entspr. auch die höheren Sulfane unter Bildung von Mono- und Disulfonsäuren der Schwefelwasserstoffe sowie Mercaptane und Thiophenole unter Bildung der entspr. Thioester mit Chlorsulfonsäure.

Eingegangen am 24. April 1958 [Z 616]

¹⁾ V. Mitteil.: M. Schmidt u. G. Talsky, Chem. Ber. 90, 1673 [1957]. — ²⁾ M. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 289, 158 [1957]. — ³⁾ M. Schmidt, ebenda 289, 141 [1957]. — ⁴⁾ H. Prinz, Liebigs Ann. Chem. 223, 372 [1884].

Stellachinone, eine neue Klasse tieffarbiger Verbindungen

Von Prof. Dr. K. WALLENFELS
und Dipl.-Chem. W. DRABER

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Br.

Fluoranil¹⁾ gibt mit prim. und sek. Aminen über Difluor-diamino-chinone substituierte Tetraamino-chinone, die sonst bisher noch nicht erhalten werden konnten. Mit Chloranil und Bromanil bleibt die Reaktion bei den Dihalogen-diamino-chinonen stehen. Auch Tetraalkoxy- oder Tetraalkylmercapto-benzochinone tauschen mit Aminen nur zwei (p-ständige) Substituenten aus²⁾.

Wir haben aus Fluoranil Tetra-(benzylamino)- (I), Tetra-anilino- (II), Tetra-(dimethylamino)- (III), Tetra-(äthylenimino)- (IV) und Tetrapiperidino-benzochinon (V) dargestellt. I—V sind tiefrot, sehr kristallisfreudig und geben mit Säuren charakteristische Farbreaktionen.

Die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der beiden ersten und der weiteren zwei Fluor-Atome im Fluoranil erlaubt es, auch gemischt substituierte Tetraamino-chinone herzustellen (vgl. Tabelle 2). Wir nehmen aus Analogiegründen an, daß jeweils zwei gleiche Substituenten in p-Stellung stehen.

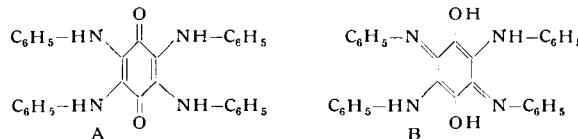
	Fp °C	Farbe u. Form	Lsgfarbe.	löslich	mit Säure
I	245—246	rote Blättchen	rot, in DMF/Methanol blau fluoreszenz	gut l. in DMF, HOAc, Toluol; wenig l. in A., Ä.	H_2SO_4 : gelbrot
II	ca. 310 (Zers.)	schwarze Nadeln (aus DMF)	schwarzbraun	mäßig l. in heißem DMF	HCl: ohne R. H_2SO_4 : olivgrün
III	159	braunschwarze Nadeln	dunkelbraun	ll. in DMF, Benzol; l. in A., Ä.	HCl: erst tiefblau, dann gelbrot
IV	203—205	schwarze Prismen	grünlich-schwarz in DMF	l. in DMF; mäßig l. in Wasser (ca. 3 g/l); unl. in Toluol, Ä.	verd. Srn.: rot
V	200	schwarze Prismen	dunkelbraun	ll. in DMF, Benzol; wenig l. in Ä., W.	HCl: rot H_2SO_4 : violett

Tabelle 1

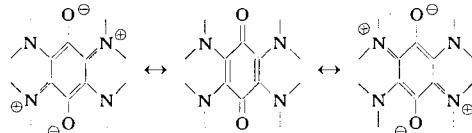
Verb.	Fp °C	Farbe u. Form	Lsg.-farbe	löslich
2,5-Di-(äthylenimino)-3,6-di-(benzylamino)-benzochinon	232—235 (Zers.)	kleine grüne Prismen (aus Toluol-Petroläther)	grün	l. in HOAc, DMF, Toluol; wenig l. in A.
2,5-Di-(äthylenimino)-3,6-dipiperidino-benzochinon	175—178 (Zers.)	dunkelbraune flache Nadeln (aus Benzol-Petroläther)	gelbbraun	ll. in DMF, Toluol; wenig l. in Ä., A.

Tabelle 2

Das Tetraanilinochinon erhielten wir in einer roten und einer schwarzen Form, von denen die schwarze die stabilere zu sein scheint. Sie hat einen Fp von ca. 310°C (Zers.) und reagiert nicht mit Salzsäure, während die rote Form (Fp $282—285^{\circ}\text{C}$ (Zers.)) in verd. und konz. HCl mit blauer und in konz. H_2SO_4 und HClO_4 mit violetter Farbe löslich ist. Beide Substanzen liefern mit Natriummethylat-Lösung eine rote, schwerlösliche Verbindung. Wir prüfen, ob es sich um das Tautomerienpaar A, B handelt.



Bemerkenswert ist die Tieffarbigkeit der Chinone mit vier sek. Amino-Substituenten. IV und V bilden anthrazitschwarze,



glänzende Prismen; auch die Lösungen sind tief gefärbt. Wir führen dies auf eine Mesomerie zwischen zwei symmetrischen, doppelt bipolaren Chinonimin-Strukturen und einer ebenfalls symmetrischen Chinon-Struktur zurück.

Diese Chinone würden danach Verbindungen darstellen, die durch ein resonanzfähiges Bindungssystem mit hexagonaler Sternsymmetrie gekennzeichnet sind, in dem die chinoide Struktur weitgehend zurücktritt (etwa Formel VI). Wir schlagen für die neue Verbindungsklasse die Bezeichnung Stellachinone vor.



Eingegangen am 28. April 1958 [Z 615]

¹⁾ K. Wallenfels u. W. Draber, Chem. Ber. 90, 2819 [1957]. — ²⁾ S. Petersen, W. Gauß u. E. Urbach, diese Ztschr. 67, 217 [1955]; W. Gauß u. S. Petersen, ebenda 69, 252 [1957].

Modellreaktion zur oxydativen Phosphorylierung

Von Prof. Dr. TH. WIELAND
und Dipl.-Chem. F. PATTERMAN

Institut für organische Chemie an der Universität Frankfurt/M.

Eine Hypothese zur oxydativen Phosphorylierung¹⁾ veranlaßt uns über Versuche zu berichten, die wir, von der selben Idee geleitet, im letzten Jahr anstellten²⁾.

Nachdem wir schon früher fanden, daß S-Phosphoryl-butylmercaptan seinen Phosphat-Rest leicht auf verschiedene Alkohole überträgt, wenn gleichzeitig mit Jod oxydiert wird³⁾, haben wir anschließend, als Phosphorsäure-Derivat einer anderen leicht oxydierbaren Verbindung, Naphthohydrochinon(1,4)-monophosphat (I) synthetisiert, zumal Naphthochinone nach Martius⁴⁾ bei der oxydativen Phosphorylierung in der tierischen Zelle beteiligt sind. I läßt sich unter Luftausschluß unverändert längere Zeit in Methanol und anderen Alkoholen aufbewahren. Fügt man aber zu einer solchen Lösung eine entsprechend alkoholische Jod-Lösung, so wird sofort Jod verbraucht, bis bei weiterer Zugabe über einen grünen Zwischenton die Jod-Farbe schließlich erhalten bleibt. In den Ansätzen lassen sich jetzt papier-elektrophoretisch mit großer Deutlichkeit die