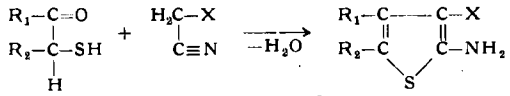
Zur Reaktion von α-Oxo-mercaptanen mit Nitrilen

Von Dr. K. GEWALD

Institut für Organische Chemie der T. H. Dresden

α-Mercaptoaldehyde und α-Mercaptoketone geben mit Nitrilen, die in α-Stellung eine genügend reaktionsfähige Methylen-Gruppe besitzen, in Gegenwart von Aminen Derivate des 2-Aminothiophens.



(X = positivierende Gruppe)

Es wurden umgesetzt als α-Oxomercaptan: Mercaptoaceton, Mercaptobutanon, Mercapto-cyclohexanon, Mercapto-acetaldehyd; als Nitril: Malodinitril, Cyanessigester, Cyanacetamid, ω-Cyan-acetophenon und p-Nitrobenzyl-cyanid.

Je 0,1 Mol der Komponenten werden in wenig Alkohol (Malonitril auch in Wasser) gelöst und unter Rühren mit 1—5 ml Piperidin versetzt. Nach Beendigung der Reaktion (bei den weniger CH-aciden Nitrilen wird erwärmt) beginnt die Kristallisation (Ausb. 30—60 %). Die reinen, festen Produkte sind nur wenig luftempfindlich.

Die N-Acetyl-Verbindung des Umsetzungsproduktes Mercaptoaceton - Cyanessigsäuremethylester wurde mercurichloriert, jodiert, nitriert und C-acetyliert (Monoderivate). Das freie Amin läßt sich analog dem Anthranilsäureester mit Phenylsenföl kondensieren[1]). Bei besetzter 5-Stellung kann diazotiert und mit β-Naphthol gekuppelt werden. (Eine Substitution der Amino-Gruppe über das Diazoniumsalz gelingt nicht). Das aus Mercaptoacetaldehyd erhaltene Acetyl-Derivat nimmt bei der direkten Jodierung ein Jodatom, über die Acetomercuri-Verbindung zwei Jod-Atome auf.

Eingegangen am 22. Dezember 1960 [Z 32]

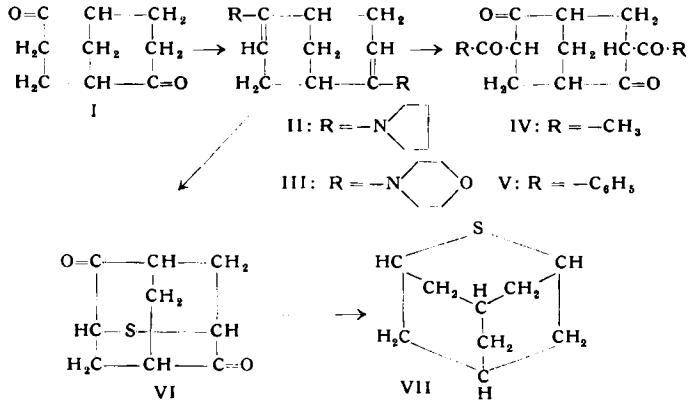
[1]) *H. N. McCoy*, Ber. dtsch. Chem. Ges. *30*, 1688 [1897]; *P. Freundler*, Bull. Soc. chim. France (*3*) *31*, 882 [1904].

Synthese des 2-Thia-adamantans

Von Prof. Dr. H. STETTER und Dipl.-Chem. H. HELD

Institut für Organische Chemie der Universität München und Institut für Organische Chemie der T. H. Aachen

Zur Synthese des 2-Thia-adamantans (VII), das 1952 im südiranischen Erdöl entdeckt wurde[1]), gehen wir von Bicyclo[1.3.3]-nonandion-(2.6) (I) aus, dessen Herstellung aus Bicyclo[1.3.3]nonandion-(2.6)-tetra-carbonsäure-(1.3.5.7)-tetramethylester (*Meerwein*-Ester)[2]) durch Verwendung eines Salzsäure-Eisessig-Gemisches zur Ketonspaltung erheblich verbessert werden konnte. Mit Pyrrolidin oder Morpholin läßt sich I in die Bis-Enamine II und III überführen. Aus II und III konnten mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid nach der Methode von *S. Hünig* und Mitarbeitern[3]) die Tetraketone IV und V erhalten werden. Setzt man II oder III unter den gleichen Bedingungen mit Schwefeldichlorid um, so erhält man in ebenfalls glatter Reaktion 2-Thia-adamantandion-(4.8) (VI), aus dem durch *Wolff-Kishner*-Reduktion 2-Thia-adamantan (VII) selbst zugänglich ist.



Eingegangen am 3. Januar 1961 [Z 37]

[1]) *S. F. Birch, T. V. Cullum, R. A. Dean* u. *R. L. Denyer*, Nature [London] *170*, 629 [1952]. — [2]) *H. Meerwein*, Liebigs Ann. Chem. *398*, 235 [1913]. — [3]) Chem. Ber. *90*, 2833 [1957].

Darstellung der Methylchlorgermane

Von Dr. E. AMBERGER und H. BOETERS

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Umsetzung von Monomethyl-german mit HCl in der Gasphase in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 20 °C gibt Monomethyl-monochlorgerman und Monomethyl-dichlorgerman. Soll bevorzugt CH_3GeH_2Cl

$$CH_3GeH_3 \xrightarrow[-H_2]{+\,HCl} CH_3GeH_2Cl \xrightarrow[-H_2]{+\,HCl} CH_3GeHCl_2$$

gebildet werden, so muß es der weiteren Einwirkung von HCl entzogen werden. Dazu wird ein Teil des Reaktionsgefäßes auf −78,5 °C ($p_{CH_3GeH_2Cl}$ = 0,8, $p_{CH_3GeH_3}$ = 68,4 Torr) gekühlt. In 36 h bilden sich 51 % CH_3GeH_2Cl, 49 % CH_3GeHCl_2 und Spuren von CH_3GeCl_3 bei 67 % Umsatz an CH_3GeH_3. Entsprechende Umsetzung von Dimethylgerman liefert 29 % Dimethyl-monochlorgerman und 71 % Dimethyl-dichlorgerman bei 58 % Umsatz an $(CH_3)_2GeH_2$. Die drei neuen partiell chlorierten Methylgermane sind bei Raumtemperatur beständige, farblose Flüssigkeiten. Die Konstanten der Dampfdruckgleichung lg p [Torr] = −A/T + B, ihr Gültigkeitsbereich, die molare Verdampfungsenthalpie $Q_{Verd.}$, Fp und Kp zeigt für die Chloride mit den zugehörigen, bis jetzt ebenfalls noch nicht vermessenen Germanen Tabelle 1.

	A	B	gilt zwischen [°C]	Q Verd. [cal]	Fp [°C]	Kp (extrapol.) [°C]
CH_3GeH_2Cl	1346,0	6,793	−32 bis +10	6155	−101	+70,9
CH_3GeHCl_2	1729,8	7,357	0 bis +17	7910	−62	+113,2
$(CH_3)_2GeHCl$	1533,6	7,111	0 bis +15	7013	−76	+89,4
CH_3GeH_3	1118,2	7,578	−109 bis −76	5114	−158	−35,1
$(CH_3)_2GeH_2$	1340,4	7,798	−77 bis −45	6130	−149	−0,6

Tabelle 1

Die IR-Spektren enthalten die Absorptionsbanden von CH_3GeH_3 bzw. $(CH_3)_2GeH_2$ [1]) und zusätzlich die für die partiell chlorierten Methylgermane charakteristischen Banden bei 712, 665, 459 und 410 cm^{-1}.

Eingegangen am 4. Januar 1961 [Z 36]

[1]) *E. R. Lippincott* u. *M. C. Tobin*, J. Amer. chem. Soc. *75*, 4141 [1953]; *J. W. Straley, C. H. Tindal* u. *H. H. Nielsen*, Physic. Rev. *62*, 161 [1942].

Ausschütteln von Anionen mit nichtwäßrigen Lösungen von Triphenylzinnhydroxyd

Von Prof. Dr. R. BOCK und P. BURKHARDT

Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst, und Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

Löst man Triphenylzinn-Verbindungen (z. B. Triphenylzinnchlorid oder -acetat) in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel und schüttelt die Lösung mit wäßrigem Alkalihydroxyd, so geht das Anion der Triphenylzinn-Verbindung in die Wasserschicht. Es verbleibt eine Lösung von Triphenylzinnhydroxyd in der organischen Phase. (Als organische Lösungsmittel kommen in Frage: Benzol, CCl_4, $CHCl_3$, Alkohole, Äther, Ester, Ketone u. a. m., nicht aber Benzin, in welchem Triphenylzinnhydroxyd schwer löslich ist.)

Mit derartigen organischen Triphenylzinnhydroxyd-Lösungen können bestimmte Säuren aus wäßrigen Lösungen ausgeschüttelt werden, wobei das Anion der Säure in die organische Schicht geht. Beispiele sind Cl^-, Br^-, J^-, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, VO_4^{3-}, SeO_3^{2-} und zahlreiche organische Säureanionen. Andererseits bleiben NO_3^- und SO_4^{2-} quantitativ in der wäßrigen Phase. Man kann daher statt der freien Säuren auch mit HNO_3 oder H_2SO_4 schwach angesäuerte Salzlösungen verwenden.

Dieses Verhalten läßt sich zu Trennungen ausnutzen; so wurde z. B. 1,0 mg Cl^- aus wäßrigen Lösungen, die 500 g $(NH_4)_2SO_4$, 500 g Na_2SO_4, 500 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ oder 130 g Uranylsulfat enthielten, durch Ausschütteln mit Benzollösungen von Triphenylzinnhydroxyd quantitativ abgetrennt und das Chlorid aus der Benzolphase mit wäßriger NaOH wieder entfernt.

Eingegangen am 10. Januar 1961 [Z 39]

Halogenmethyl-aluminiumverbindungen

Von Dr. H. HOBERG

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr

Dialkyl-aluminiumhalogenide (III) und Diazomethan, beide gelöst in gesättigten Kohlenwasserstoffen, bilden bei −50 °C unter Entwicklung von Stickstoff Dialkyl-halogenmethyl-aluminium (I). $(C_2H_5)_2Al(CH_2{-}J)$ kann als farblose, feste, schwer lösliche Verbindung in reiner Form isoliert werden. Oberhalb von etwa −10 °C