

2. Die Zersetzung der Substanz muß nicht momentan erfolgen; man braucht also z. B. bei der Pyrolyse keine allzu hohen Temperaturen anzuwenden, sondern kann unter schonenden Bedingungen die Reaktionszeit verlängern.

3. Da man zusammen mit der zu untersuchenden Substanz noch beliebige andere Stoffe wie Fremdgase, Säuren, Basen, Katalysatoren usw. in die Ampulle einbringen kann, eignet sich diese Technik sowohl zum Studium von Pyrolyse- oder von Oxydationsprozessen als auch für katalyti-

sche oder hydrolytische Untersuchungen (Reaktionsgaschromatographie)⁸⁾.

Dr. F. Schmidt und Dr. G. Stöcklin, Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz, sei für wertvolle Ratschläge auch an dieser Stelle vielfach gedankt. Der Firma Degussa, Frankfurt a. M., danken wir für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 1. Dezember 1960 [A 117]

⁸⁾ F. Drawert, R. Felgenhauer u. G. Kupfer, Angew. Chem. 72, 555 [1960].

Zuschriften

Thiopyrylium-perchlorat

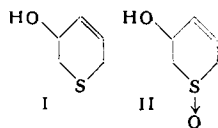
Thia-Aromaten III¹⁾

Von Prof. Dr. A. LÜTTRINGHAUS
und Dr. N. ENGELHARD

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Hermann Staudinger zum 80. Geburtstag

Auf bereits ausgearbeiteten Wegen¹⁾ konnten wir Salze des einfachen Thiopyryliums darstellen: Das schon früher²⁾ aus 1-Thia-cyclohexan-dion(3.5) mit überschüssigem LiAlH₄ gewonnene 1-Thia-cyclohexen(3)-ol(5) (I) (Kp_{1,5} 75–77 °C) lieferte mit 1 Äqu. Phthalmonopersäure als Hauptprodukt Sulfoxyd II; das Rohprodukt ging in 95-proz. Schwefelsäure bei 25 °C in das gewünschte Thiopyryliumsalz über, das als Reineckat oder Perchlorat (III) kristallin abscheidbar war. Als zweiten Weg fanden wir die Einwirkung von Tritylperchlorat³⁾ unmittelbar auf I in heißem Eisessig; sie lieferte unter Dehydrierung und Dehydratisierung – neben Polymeren – direkt III als farbloses, unschmelzbares Salz, das beim Erhitzen auf dem Spatel explosionsartig verpufft, in wäßriger 1-proz. Perchlorsäure Absorptionsmaxima bei 245 mμ (log ε = 3,83) und 284 mμ (log ε = 3,63) aufweist und beim Erwärmen mit Dimethylanilin, ähnlich wie 1-Thia-naphthaliniumsals¹⁾, einen violetten Farbstoff liefert.



R. Pettit, der vom Thiophen aus durch Ringverweiterung III und eine Reihe anderer Salze erstmalig darstellte⁴⁾, hatte uns eine Probe des orangefarbenen Jodids überlassen; das daraus gewonnene farblose Perchlorat (III) besaß das gleiche Absorptionsspektrum wie unser Perchlorat. Hinzu kommt wahrscheinlich als vierter Syntheseweg die Umsetzung des Klagesschen Pyryliumperchlorates⁵⁾ mit Na₂S in Methanol unter nachfolgendem Ansäuern mit Perchlorsäure; W. Schmidt²⁾ hat derart, wie die von ihm angegebenen Absorptionsmaxima um 244 und 288 mμ ausweisen, offenbar III bereits in Lösung bekommen. R. Pettit hat darauf hingewiesen, daß III wie auch die anderen Salze bzw. farbigen charge transfer-Komplexe vom Typ des Jodids wesentlich hydrolysenbeständiger sind als das Klagessche O-Analogon. Es erscheint besonders bemerkenswert im Hinblick auf die Abschwächung 1. des aromatischen Charakters beim Übergang vom Benzol zum Naphthalin, 2. des Phenolcharakters vom Phenol zu den Naphtholen hin, daß die 1- und 2-Thia-naphthaliniumsals¹⁾ auch hydrolysenempfindlicher sind als das einkernige III.

Eingegangen am 28. Februar 1961 [Z 59]

¹⁾ II. Mitteilung: A. Lüttringhaus u. N. Engelhard, Chem. Ber. 93, 1525 [1960]; vgl. auch Naturwissenschaften 44, 584 [1957]; N. Engelhard, Dissertat. Univ. Freiburg/Br. 1959 sowie W. Bonthrone u. D. H. Reid, Chem. and Ind. 1960, 1192. – ²⁾ W. Schmidt, Diplomarbeit Univ. Freiburg/Br. 1957. – ³⁾ H. J. Dauben, F. A. Gadecki, K. M. Harmon u. D. L. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 79, 4557 [1957]. – ⁴⁾ R. Pettit, Tetrahedron Letters 1960, Nr. 23 (Okt.) 11 [1960]. – ⁵⁾ F. Klagess u. H. Träger, Chem. Ber. 86, 1327 [1953].

Einstufige Synthese für 1-Thia-naphthaliniumsals

Thia-Aromaten IV¹⁾

Von Dr. N. ENGELHARD und cand. chem. A. KOLB

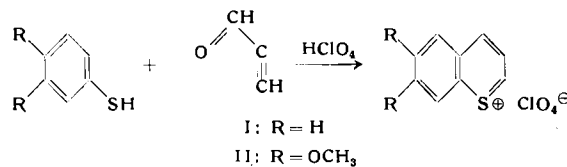
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Hermann Staudinger zum 80. Geburtstag

Bisherige Wege²⁾ zu den unsubstituierten 1- und 2-Thia-naphthaliniumsalsen gingen vom fertigen bicyclischen Ringgerüst aus, das über mehrere Stufen dargestellt werden mußte. Wir haben einen einstufigen Weg gefunden: Man mischt im Molverhältnis 1:1

Thiophenol oder passende Derivate, z. B. 3,4-Dimethoxy-thiophenol mit Propargylaldehyd (exotherme Reaktion). Man läßt die Temperatur zunächst nicht über 40 °C kommen, erwärmt nach Abklingen kurz auf 60–65 °C, kühlt auf –10 °C, fügt in einem Guß unter Rühren 70-proz. Perchlorsäure im Überschuß und nach einigen Minuten das gleiche Volumen Eisessig zu. Durch Ätherfällung und Umfällen aus Eisessig mit Äther erhält man direkt das 1-Thia-naphthalinumpchlorat (I) bzw. das 6,7-Dimethoxy-Derivat (II). Es ist in allen Eigenschaften identisch mit früher²⁾ dargestellten Präparaten.

Wir sind damit beschäftigt, diesen Bautyp auch auf höhere Acetylen-aldehyde bzw. auf Äthynyl-ketone zu übertragen, wodurch auch im Heterocyclen an C₂ und C₄ substituierte Derivate zugänglich würden; zugleich soll so ermittelt werden, ob der Ring-schluß über ein β-Aryl-thioacrolein oder über ein Äthynyl-halb-mercaptopal verläuft.



Eingegangen am 28. Februar 1961 [Z 60]

¹⁾ III. Mitteilung: A. Lüttringhaus u. N. Engelhard, vorstehend. – ²⁾ Literatur siehe vorstehende Mitteilung, Fußnote¹⁾.

β-γ-Butenolide aus Diazoketonen und Ketenen

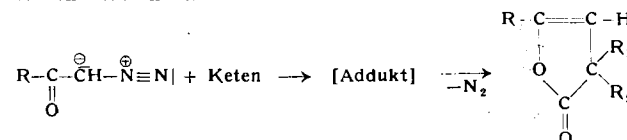
Von Prof. Dr. W. RIED

und cand. chem. H. MENGLER*)

Organisch-Chemisches Institut der Universität
Frankfurt/M.

Während o-Chinondiazide mit Ketenen stickstoff-haltige, kristallisierte Addukte im Verhältnis 1:2 bilden¹⁾, setzen sich Diazoketone bereits bei Raumtemperatur unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung zu stickstoff-freien, kristallisierten Verbindungen um, für die die Konstitution von β-γ-Butenoliden gesichert werden konnte.

Wir nehmen an, daß durch Einwirkung eines Ketens auf ein Diazoketon eine sehr kurzlebige Additionsverbindung entsteht, die sich unter Stickstoff-Abspaltung zum β-γ-ungesättigten Lacton stabilisiert, noch bevor eine Wolffsche Umlagerung des Keto-carbens stattfindet.



Die β-γ-Butenolid-Struktur wurde bewiesen einmal durch die IR-Spektren und beim 4-Hydroxy-2.2.4-triphenyl-3-butensäure-lacton außerdem durch Vergleichsreaktionen mit dem von Japp und Klingemann²⁾ auf anderem Wege erhaltenen Produkt. Eine weitere Bestätigung gab der Vergleich des 4-Hydroxy-4-phenyl-3-butensäure-lactons mit dem von Fittig und Ginsberg³⁾ nach anderer Methode dargestellten Lacton.

Folgende β-γ-Butenolide wurden in guter Ausbeute erhalten: 4-Hydroxy-4-phenyl-3-butensäure-lacton³⁾, 4-Hydroxy-2.2.4-triphenyl-3-butensäure-lacton²⁾, 4-Hydroxy-2.2-diphenyl-4-[4-meth-