

ω,ω -Bis-(alkylmercapto)-chinonmethide sind als vinylenhomologe Dithiolkohlensäureester nucleophil und elektrophil substituierbar. Der Austausch der Alkylmercapto-Gruppen bzw. die Ringöffnung bei den Dithiacyclopentan-Derivaten gelingt z. B. mit Hydrazin. Elektrophile Agenzien (Dimethylsulfat, Acetylchlorid) werden am Carbonylsauerstoff unter Salzbildung angelagert. Mit Halogenen erfolgt C-Substitution. In den physikalischen Eigenschaften gleichen die Chinonmethid-mercaptale den Oxonol-Farbstoffen und den Meroecyaninen. Es sind gelbe bis rote Substanzen mit positiver Solvatochromie.

Eingegangen am 13. September 1962 [Z 353]

[1] R. Gompper, Angew. Chem. 73, 537 (1960); R. Gompper u. W. Töppf, Chem. Ber., im Druck.

[2] Vgl. Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Bd. 9, S. 748; G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1955.

[3] Privatmitteilung von Dr. E. Degener, Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen.

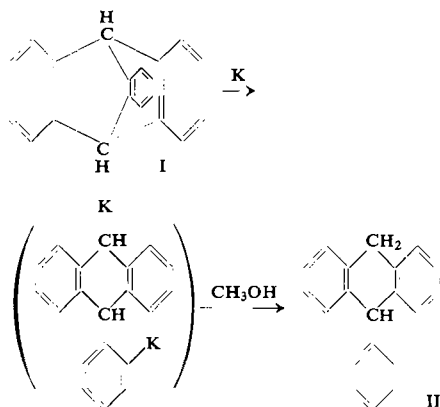
[4] H. Meerwein et al., Liebigs Ann. Chem. 632, 38 (1960).

Spaltung von Arylmethanen durch Kalium

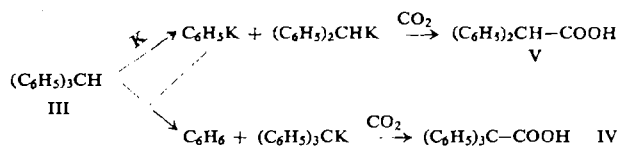
Von Prof. Dr. W. Theilacker und Dipl.-Chem. E. Möllhoff

Institut für Organische Chemie der T. H. Hannover

Bei der Umsetzung von Triptycen (I) mit Kalium (in Form von flüssiger Kalium-Natriumlegierung) in Äther wird das Ringsystem aufgespalten und man erhält nach der Behandlung mit Methanol 9-Phenyl-9.10-dihydroanthracen (II) [1]. Natrium gibt, auch in flüssiger Form in n-Dibutyläther bei



110–120 °C, diese Reaktion nicht. Wenn auch das Triptycen-Ringsystem eine gewisse Ringspannung aufweist, so ist diese doch so gering, daß eine Spaltung des Ringsystems aus diesem Grunde nicht verständlich ist. Wir haben deshalb das offene Analogon, das Triphenylmethan (III), der Einwirkung von Kalium in Äther und in Dioxan unterworfen und zu unserer Überraschung auch hier eine Spaltung festgestellt, während Natrium wieder ohne Wirkung ist. Die Kalium-Verbindungen wurden in diesem Falle mit Kohlendioxyd umgesetzt und so neben Triphenylessigsäure (IV) bis zu 50 % Diphenylessigsäure (V) erhalten. Es ist anzunehmen, daß zunächst eine Spaltung durch das Kaliummetall erfolgt. Das dabei entstehende Phenylkalium wird auf Grund seiner großen Reaktionsfähigkeit sofort III metallieren, so daß nachstehende Reaktionsfolge wahrscheinlich ist:



Benzoessäure konnte jedenfalls nicht unter den Reaktionsprodukten gefunden werden.

Diphenylmethan wird langsamer und nur in geringem Umfange ($\sim 1\%$) gespalten, in dem Carbonisierungsprodukt ist sehr wahrscheinlich Phenylmalonsäure enthalten, denn das anfallende Säuregemisch ist zunächst geruchlos und zeigt erst bei längerem Stehen den charakteristischen intensiven Geruch der Phenylessigsäure. Wie die Phenylmalonsäure entsteht, soll hier nicht diskutiert werden, doch sei darauf hingewiesen, daß auch bei der Umsetzung von Benzylnatrium mit Kohlendioxyd Phenylmalonsäure gebildet wird [2].

Auch Tetraphenylmethan wird durch Kalium gespalten, und zwar noch schneller und vollständiger als III, doch ist das nach der Carbonisierung anfallende Säuregemisch komplizierter zusammengesetzt. Immerhin konnten daraus IV zu 5 % und V zu 13 % erhalten werden.

Eingegangen am 17. September 1962 [Z 347]

[1] W. Theilacker u. U. Berger-Brose, unveröffentl.

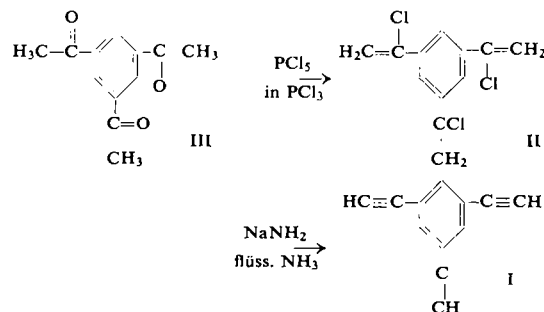
[2] H. Gilman, H. A. Pacevitz u. O. Baine, J. Amer. chem. Soc. 62, 1516 (1940).

1.3.5-Triäthynyl-benzol

Von Dr. W. Hübel und Dipl.-Chem. R. Merényi

Union Carbide European Research Associates, Brüssel

1.3.5- und 1.2.4-Triäthynyl-benzol wurden erstmals durch Desilylierung der entspr. Tris-(trimethylsilyl-äthynyl)-tris-(trimethylsilyl)-benzole mit KNH₂ in flüssigem Ammoniak erhalten [1]. Das symmetrische Triäthynyl-benzol (I) war nun auch auf dem Wege III \rightarrow I leicht zugänglich.



Die Chlorierung der Ketogruppen in 1.3.5-Triacetylbenzol [2] gelang durch 16 h Rühren mit der berechneten Menge PCl₅ in PCl₃ als Lösungsmittel bei 40 °C. PCl₅ und gebildetes POCl₃ wurden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand nach der Hydrolyse in Benzol an saurem Al₂O₃ chromatographiert. Benzol eluierte 1.3.5-Tris-(α -chlorvinyl)-benzol (II) als gelbes Öl; Ausb. 65 %. Aus Äthanol kristallisiert II in farblosen Nadeln vom Fp 36–38 °C, die im Vakuum ab 30 °C sublimieren und sich an der Luft langsam gelb färben.

II wurde durch siedende methanolische Kalilauge nicht verändert, konnte aber durch NaNH₂ in flüssigem Ammoniak in das stabile 1.3.5-Triäthynyl-benzol (I) überführt werden; Ausb. 60 %. I kristallisiert aus Äthanol in dünnen Nadeln, Fp 105–107 °C, die bei 50–60 °C sublimieren.

Eingegangen am 21. September 1962 [Z 350]

[1] W. Hübel u. R. Merényi, Chem. Ber., im Druck.

[2] Org. Synth. 27, 91 (1947); vgl. B. Paulis, Dissertation Universität Amsterdam 1956.

Reaktionen von N-Sulfinyl-Derivaten mit Carbonyl-Verbindungen

Von Prof. Dr.-Ing. G. Kresze und Dipl.-Ing. R. Albrecht

Organisch-chemisches Institut der TH. München

Wir fanden eine neue Reaktionsmöglichkeit [1] der organischen N-Sulfinylverbindungen: In einer formal einer Wittig-Reaktion analogen Umsetzung wird dabei Carbonylsauer-

stoff durch die Gruppierung $R \cdot N=$ bzw. $R-SO_2-N=$ unter SO_2 -Austritt ersetzt. Die Reaktion gelingt meist durch einfaches Erhitzen der Komponenten in reiner Form oder in einem Lösungsmittel (s. Tab. I).

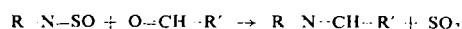




Tabelle I. Umsetzungen zu Azomethinen und Amidinen

R	R'	Fp [°C]	% Ausb.
C_6H_5	C_6H_5	48	70
C_6H_5	CCl_3	4 (Kp ₁₀ 136–139)	40
$C_7H_7SO_2$	C_6H_5	107	71
$C_7H_7SO_2$	$p-O_2NC_6H_4$	206–207	78
$C_7H_7SO_2$	CCl_3	105–111	80 [*]
$C_7H_7SO_2$	H	166	
$C_7H_7SO_2$	$=CH-$ 	100–102	85
$C_7H_7SO_2$	$=CH-$ 	121–122	92
$C_7H_7SO_2$	$N(CH_3)_2$	135–137	96
$C_7H_7SO_2$	$N(CH_3)C_6H_5$	101	20
$C_6H_5SO_2$	$N(CH_3)_2$	129–130	97
$p-Cl-C_6H_4SO_2$	C_6H_5	110	

[*] In Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$.

Das Umsetzungsprodukt des Formaldehyds ($R = C_7H_7SO_2$, $R' = H$) liegt, wie zu erwarten, nicht in der monomeren Form vor, sondern entspricht dem Schmelzpunkt nach der von L. McMaster [2] dargestellten, wahrscheinlich trimeren Verbindung. Alle übrigen Verbindungen zeigen im IR deutlich die Absorption der $\nu(C=N)$. Bei der Darstellung der Sulfonyl-Derivate liefert die Reaktion im Gegensatz zur direkten Kondensation von Sulfonamid und Carbonyl-Verbindung [3] höhere Ausbeuten bei wesentlich schnellerer Reaktion (3–50 min) und ist meist frei von Nebenreaktionen. Aliphatische Aldehyde geben 1.1-Bis-(arylsulfonamido)-Verbindungen. Im N-Trichloräthyliden-p-toluolsulfonamid ist die $C=N$ -Bindung so stark aktiviert, daß diese Verbindung als Dienophil reagiert und z.B. Addukte mit Dimethylbutadien ($C_{15}H_{18}Cl_3NO_2S$, Fp = 134–139 °C, 94 % Ausb.) und Cyclopentadien ($C_{14}H_{14}Cl_3NO_2S$, Fp = 133,5 °C, 93 % Ausb.) liefert.

Eingegangen am 12. September 1962 [Z 343]

[1] Zusammenfassung G. Kreße u. Mitarb., Angew. Chem. 74, 135 (1962).

[2] L. McMaster, J. Amer. chem. Soc. 56, 204 (1934).

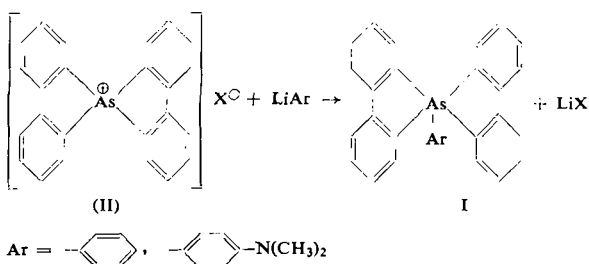
[3] A. J. Kretow u. Je. A. Abrashanova, J. allg. Chem. (russ.) 27, (89) 1993 (1957); J. Lichtenberger, J.-P. Fleury u. B. Barette, Bull. Soc. chim. France, 1955, 669; G. Tosolini, Chem. Ber. 94, 2731 (1961).

Synthese von Bis-diphenylen-aryl-arsoranen aus Spiro-bis-diphenylen-arsoniumsalzen

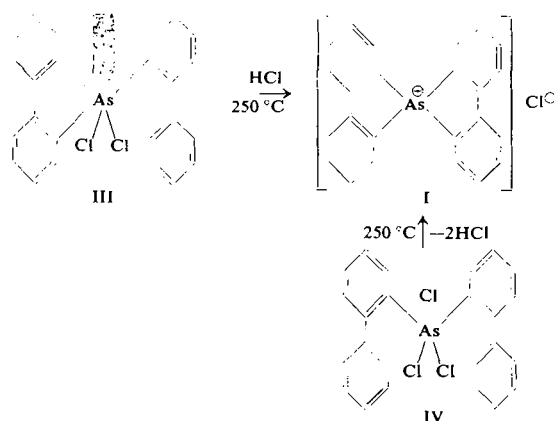
Von Prof. Dr. G. Wittig und Dr. D. Hellwinkel

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

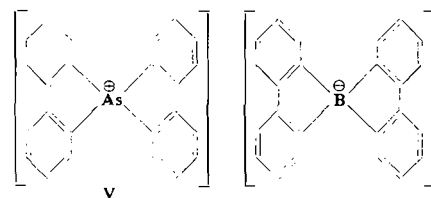
Bei der Einwirkung von Aryl-lithium auf Spiro-bis-diphenylen-arsoniumsalze (II) entstehen in guter Ausbeute Bis-diphenylen-aryl-arsorane (I), die durch Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege [1] hergestellten Vergleichspräparaten identifiziert wurden.



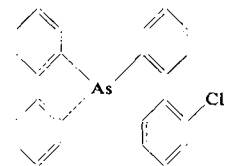
II ($X = Cl$) (Fp = 319 °C) bildet sich in ebenfalls guten Ausbeuten beim Erhitzen von Diphenylen-o-diphenylyl-dichlorarsoran (III) oder einfacher von Bis-o-diphenylyl-trichlorarsoran (IV) im Vakuum auf 250 °C unter HCl -Abspaltung.



Es wurden außerdem das Jodid (Fp = 309–311 °C), das Tetraphenylborat (Fp = 257,5–259,5 °C) und das Bis-diphenylen-borat (V) [2] (Fp = 290–291 °C) hergestellt.



II lagert sich am Schmelzpunkt zu einer isomeren Verbindung um.



Versuche zur Darstellung von Spiro-bis-diphenylen-phosphonium- und -stiboniumsalzen mit dem Ziel der Präparierung der Pentaaryl-derivate sind im Gange.

Eingegangen am 21. September 1962 [Z 349]

[1] G. Wittig u. D. Hellwinkel, Angew. Chem. 74, 76 (1962).

[2] G. Wittig u. W. Herwig, Chem. Ber. 88, 362 (1955).

Ein toxisches Chinon aus Teakholz

Von Prof. Dr. W. Sandermann und Dipl.-Forsting. M. H. Simatupang

Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Reinbek, Bez. Hamburg

Bestimmte Teak-Varietäten verursachen starkes Hautjucken und Ekzeme. Die Untersuchung von Furnieren aus bestimmten Teakstämmen, die in einer Furnierfabrik bei zahlreichen Arbeitern Hauterkrankungen verursacht hatten, führte nun zur Isolierung und Konstitutionsaufklärung des Wirkstoffs. Geringe Mengen goldgelber Kristalle, die sich auf den Furnieren abgesetzt hatten, wurden durch Umkristallisation und Säulenchromatographie über Silicagel gereinigt (Fp = 56 bis 58 °C). Die mit Wasserdampf flüchtige Verbindung hat die Bruttoformel $C_{15}H_{14}O_2$. Das UV- und das IR-Spektrum deuteten auf ein Naphthochinon hin.

Nach chemischer Charakterisierung konnte die Konstitution eindeutig durch Synthese bewiesen werden. Das aus 1.4-Naphthohydrochinon und γ,γ -Dimethyl-allylalkohol in