

ω,ω -Bis-(alkylmercapto)-chinonmethide sind als vinylenhomologe Dithiokohlensäureester 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 Merocyaninen. Es sind gelbe bis rote Substanzen mit positiver Solvatochromie.

Eingegangen am 13. September 1962 [Z 353]

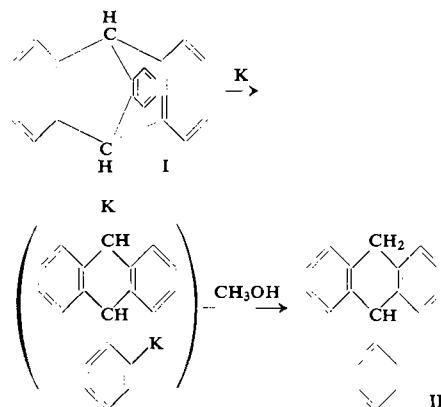
- [1] R. Gompper, Angew. Chem. 73, 537 (1960); R. Gompper u. W. Töpfl, Chem. Ber., im Druck.
- [2] Vgl. Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Bd. 9, S. 748; G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1955.
- [3] Privatmitteilung von Dr. E. Degener, Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen.
- [4] H. Meerwein et al., Liebigs Ann. Chem. 632, 38 (1960).

Spaltung von Arylmethanen durch Kalium

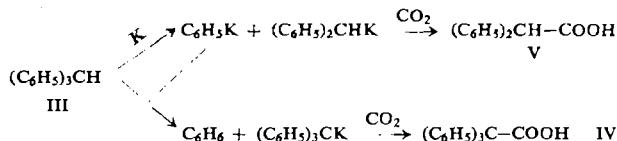
Von Prof. Dr. W. Theilacker und Dipl.-Chem. E. Möllhoff

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 Triphenylsäure (IV) bis zu 50 % Diphenylsäure (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:



Benzosäure konnte jedenfalls nicht unter den Reaktionsprodukten gefunden werden.

Diphenylmethan wird langsamer und nur in geringem Umfang (~ 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 Phenylsäure. 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]

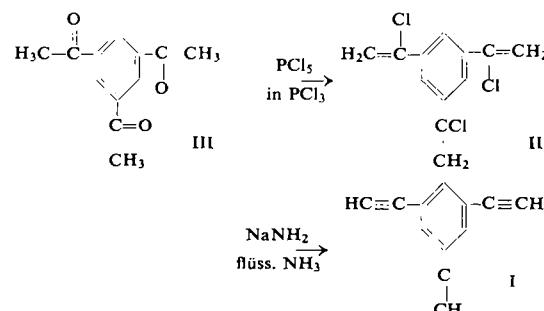
- [1] W. Theilacker u. U. Berger-Brose, unveröffentl.
- [2] H. Gilman, H. A. Pacevitz u. O. Baine, J. Amer. chem. Soc. 62, 1516 (1940).

1.3.5-Triäthinyl-benzol

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

Union Carbide European Research Associates, Brüssel

1.3.5- und 1,2,4-Triäthinyl-benzol wurden erstmals durch Desilierung der entspr. Tris-(trimethylsilyl-äthinyl)-tris-(trimethylsilyl)-benzole mit KNH₂ in flüssigem Ammoniak erhalten [1]. Das symmetrische Triäthinyl-benzol (I) war nun auch auf dem Wege III → I leicht zugänglich.



Die Chlorierung der Ketogruppen in 1,3,5-Triacetyl-benzol [2] gelang durch 16 h Röhren mit der berechneten Menge PCl₃ in PCl₃ als Lösungsmittel bei 40 °C. PCl₃ und gebildetes POCl₃ wurden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand nach der Hydrolyse in Benzol an einem sauren 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-Triäthinyl-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-