

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).

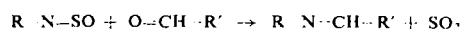


Tabelle I. Umsetzungen zu Azomethinen und Amidinen

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	
$C_7H_7SO_2$	$=CH-O-$ 	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).

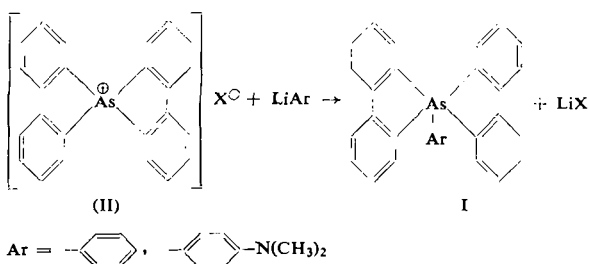
[3] A. J. Kretow u. Je. A. Abrashanova, J. allg. Chem. (russ.) 27, (89) 1993 (1957); J. Lichtenberger, J.-P. Fleury u. B. Barette, Bull. Soc. chim. France, 1955, 669; G. Tosolini, Chem. Ber. 94, 2731 (1961).

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

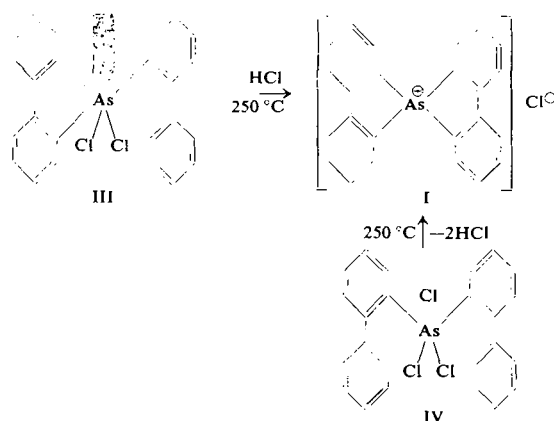
Von Prof. Dr. G. Wittig und Dr. D. Hellwinkel

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

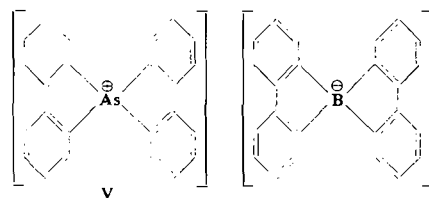
Bei der Einwirkung von Aryl-lithium auf Spiro-bis-diphenylen-arsoniumsalze (II) entstehen in guter Ausbeute Bis-diphenylen-aryl-arsorane (I), die durch Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege [1] hergestellten Vergleichspräparaten identifiziert wurden.



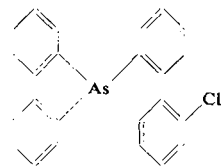
II ($X = Cl$) (Fp = 319 °C) bildet sich in ebenfalls guten Ausbeuten beim Erhitzen von Diphenylen-o-diphenylyl-dichlorarsoran (III) oder einfacher von Bis-o-diphenylyl-trichlorarsoran (IV) im Vakuum auf 250 °C unter HCl -Abspaltung.



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