

feuchtigkeit $TiCl_4$ vorgelegt. Anschließend leitet man das aus dem Ozonisator austretende O_2/O_3 -Gemisch nach Trocknen über Phosphorpentoxyd in das zum Sieden erhitzte $TiCl_4$ bis zur beginnenden Trübung (Sättigung an $TiOCl_2$) ein. Bei $130^\circ C$ lösen sich 5,6 % $TiOCl_2$ in $TiCl_4$ [3]. Dann läßt man abkühlen, filtriert unter trockenem Stickstoff, wäscht mehrfach mit CCl_4 oder Pentan und trocknet im Stickstoffstrom oder im Vakuum.

Eingegangen am 3. April 1963 [Z 478]

[1] K. Dehncke, Z. anorg. allg. Chem. 312, 237 (1961).

[2] K. Dehncke, Angew. Chem. 73, 763 (1961).

[3] P. Ehrlich u. W. Engel, Z. anorg. allg. Chem. 317, 21 (1962).

Oxydations- und Umesterungsreaktionen von Zuckerderivaten in Dimethylsulfoxid

Von Prof. Dr. G. Henseke und Dipl.-Chem. G. Hanisch

Institut für organische Chemie der Bergakademie Freiberg/Sa.

Bei Untersuchungen zur partiellen Oxydation von Zuckern erhielten wir aus 1.2-Isopropyliden-5.6-anhydro-D-glucose die 1.2-Isopropyliden-D-glucos-Hexodialdose. Die Oxydation geschah mit Dimethylsulfoxid in Gegenwart von Bortrifluorid [1]. Der Dicarbonylzucker wurde als Phenylhydrazone charakterisiert. Die saure Hydrolyse führte zur D-glucos-Hexodialdose, die als das von F. G. Fischer und H. Schmidt [2] auf anderem Wege erhaltene Bis-phenylhydrazone vom Zersp. 170 bis $172^\circ C$ identifiziert wurde.

Die Oxydation von 1.2-Isopropyliden-6-tosyl-glucose, analog dem Verfahren von N. Kornblum, W. Jones und G. J. Anderson [3], gelang bisher nicht. Stattdessen trat in Dimethylsulfoxid mit Kaliumbicarbonat Umesterung zu dem erstmals von W. N. Haworth und C. R. Porter [4] beschriebenen 1.2-Isopropyliden-D-glucose-5.6-carbonat ein.

Diese Oxydations- und Umesterungsreaktionen in Dimethylsulfoxid lassen sich auf andere Zuckerderivate übertragen.

Eingegangen am 22. März 1963 [Z 472]

[1] Vgl. T. Cohen u. T. Tsuji, J. org. Chemistry 26, 1681 (1961).

[2] Chem. Ber. 93, 658 (1960).

[3] J. Amer. chem. Soc. 81, 4113 (1959).

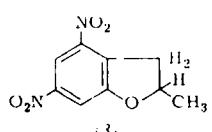
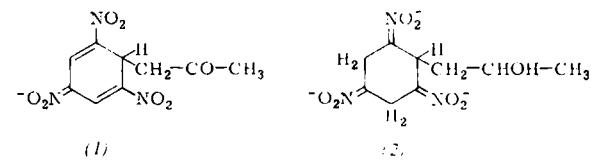
[4] J. chem. Soc. (London) 1929, 2796.

Anlagerung von Aceton an Trinitrobenzol

Von Doz. Dr. Th. Severin und Dipl.-Chem. Reinold Schmitz

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

Viele Polynitroaromaten geben mit CH-aciden Verbindungen in Gegenwart von Alkali intensiv farbige salzartige Produkte. Aus 1.3.5-Trinitrobenzol, Kaliummethylat und Aceton erhielt A. Hantzsch [1] eine schwarz-violette Substanz der



wahrscheinlichen Struktur (1). Die Formulierung (1) ist jedoch trotz zahlreicher Untersuchungen noch nicht endgültig gesichert [2]. Säuren bewirken Rückspaltung von (1) in die Ausgangskomponenten. Dagegen konnte M. Kimura nach Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf (1) Pikrylacetone isolieren [3]. Die Fixierung des Acetonyl-Restes gelang uns nun durch Reduktion der Carbonylgruppe mit Natriumborhydrid. Dabei entsteht unter Anlagerung von Hydrid-Ionen an den aromatischen Kern die farblose Verbindung (2), die nicht isoliert wurde, deren Struktur sich jedoch einerseits aus unseren bisherigen Untersuchungen über Umsetzungen von Nitroaromaten mit Natriumborhydrid ergibt [4]; andererseits führt die Einwirkung von Brom auf (2) zur Rückoxydation des Kerns, Abspaltung einer Nitrogruppe und Ringschluß zu 4.6-Dinitro-2-methylcumaran (3) (Ausb. 35%, bez. auf (2)).

Eingegangen am 25. März 1963 [Z 474]

[1] A. Hantzsch u. N. Picton, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2119 (1909).

[2] O. Neunhoeffer et al., Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 323, 116 (1961); R. Foster u. R. K. Mackie, Tetrahedron 18, 1131 (1962).

[3] M. Kimura, J. Pharm. Soc. Japan 73, 1219 (1953).

[4] Th. Severin u. R. Schmitz, Chem. Ber. 95, 1417 (1962); Th. Severin u. M. Adam, Chem. Ber. 96, 448 (1963).

Über Isothiazole

2. Mitteilung [1]

Von Dr. F. Hübenett und Chem.-Ing. Hd. Hofmann

Forschungslabor der Hans-J. Zimmer Verfahrenstechnik, Frankfurt/M.

Die Synthese von Isothiazolen durch katalytische Umsetzung von Olefinen mit Schwefeldioxys und Ammoniak [1] gelingt auch mit substituierten Olefinen. Man erhält aus Methacrylnitril Isothiazol-4-carbonsäurenitril ($F_p = 87-88^\circ C$, ca. 10% Ausb.), aus α -Methylstyrol 4-Phenylisothiazol ($F_p = 36$ bis $37^\circ C$, 60-65%) und aus β -Methylstyrol oder Allylbenzol mit Ausbeuten von 30-40% 5-Phenylisothiazol ($F_p = 44-45^\circ C$). Mischungen von 3-, 4- und 5-Phenylisothiazol bilden sich auch bei der Zersetzung von Dibenzoylperoxyd in Isothiazol bei $100^\circ C$ [2]. Phenylisothiazole sind farblos, destillierbar und haben einen an Benzonitril erinnernden Geruch.

Während die n-Butene unter unseren Reaktionsbedingungen wohl aus einem Bindungsisomerie-Gleichgewicht [3] heraus zu Mischungen von 3- und 5-Methylisothiazol [1] führen, dürfte dieses Gleichgewicht im Falle der Isomeren β -Methylstyrol und Allylbenzol durch Konjugationseffekte weitgehend auf der Seite des erstgenannten liegen. Da in diesem Falle kein 3-Phenylisothiazol beobachtet worden ist, scheint der Schwefel an die Doppelbindung, der Stickstoff in die Allyl-Stellung zu treten.

Wir nehmen an, daß zunächst reaktionsfähige Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, wie Thionylimid oder dessen Isomere [4], gebildet werden, die die Olefine stets in gleicher Weise angreifen. Möglich erscheint auch der Weg über schwefelhaltige Heterocyclen, von denen bekannt ist [5], daß sie mit Ammoniak unter Isothiazolbildung bevorzugt in einer Richtung reagieren.

Eingegangen am 25. März 1963 [Z 475]

[1] 1. Mitteilung Hübenett et al., Angew. Chem. 74, 653 (1962).

[2] St. Goldschmidt u. M. Minsinger, Chem. Ber. 87, 956 (1954).

[3] F. Asinger: Mono-Olefine, Berlin 1957, S. 839.

[4] M. Becke-Goehring, Z. anorgan. Chem. 268, 47 (1952).

[5] Privatmitteilung R. A. Olofson, Harvard University (1963).