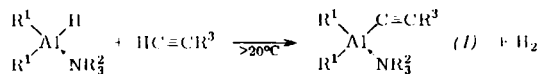


Alkynyl-Verbindungen des Aluminiums

Von Dr. P. Binger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

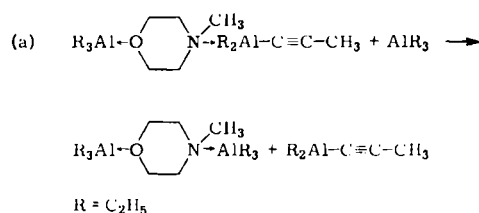
Trialkylamine der Dialkyl-aluminiumhydride reagieren bereits bei 20–40 °C in überschüssigem Trialkylamin lebhaft mit 1-Alkinen zu den Aminaten der Dialkyl-aluminium-alkynyle (1); R¹H wird abgespalten.



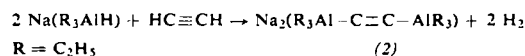
Entsprechend lassen sich beim Acetylen beide Wasserstoffatome durch die R₂Al-Gruppe ersetzen. Man erhält ein stabiles Monoaminat mit doppeltem Molekulargewicht. Aluminiumtrialkyl-trialkylamine liefern bei 100–120 °C ebenfalls (1); R¹H wird abgespalten.

Die bekannte Addition der Al–H- und Al–C-Bindung an die Dreifachbindung [1] erfolgt in Gegenwart der Amine nicht. Dagegen reagieren die Ätherate der Dialkyl-aluminiumhydride mit 1-Alkinen erst oberhalb 100 °C, wobei die AlH-Gruppe infolge Dissoziation von R₂AlH·OR₂ hauptsächlich an die Dreifachbindung addiert wird. Die Ätherate der Aluminiumtrialkyle zeigen unter den gleichen Bedingungen keine Reaktion.

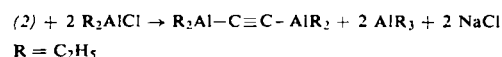
Aus ihren Aminaten lassen sich die freien Dialkyl-aluminium-alkynyle durch Umsatz mit Aluminiumtrialkyl gewinnen, z. B. Propinyl- und Butinyl-Derivate nach (a).



Diäthyl-aluminium-propinyl (K_p = 50 °C/0,001 Torr) und Bis-(triäthylaluminium)-N-methylmorpholin (K_p = 90 °C/0,001 Torr) lassen sich destillativ gut trennen. Aus Alkali-aluminium-trialkylhydriden M(R₃AlH) und 1-Alkinen erhält man bei 50–60 °C, auch ohne Katalysator (Diäthylamin [2], Lithiumhydrid [3]), glatt M(R₃AlC≡CR²). Acetylen reagiert mit beiden H-Atomen. Die Umsetzung läßt sich nicht so lenken, daß sie auf der Stufe des M(R₃AlC≡CH) stehen bleibt.



Aus Natrium-bis-(triäthylaluminium)-acetylen (2) läßt sich mit Diäthyl-aluminiumchlorid 1,2-Bis-(diäthylaluminium)-acetylen (weißes, in Kohlenwasserstoffen unlösliches Pulver) herstellen.



Der offenbar infolge Assoziation über Al–C₂–Al-Brückenbindungen polymere Stoff bildet ein Monoätherat mit doppeltem Molekulargewicht.

Eingegangen am 2. August 1963 [Z 559]

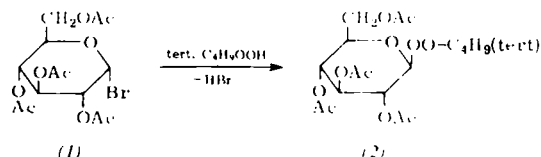
- [1] G. Wilke u. H. Müller, Liebigs Ann. Chem. 629, 222 (1960).
[2] G. B. Smith, D. H. McDaniel, E. Biehl u. C. A. Hollingsworth, J. Amer. chem. Soc. 82, 3560 (1960).
[3] P. Chini, A. Baradel, E. Pauluzzi u. M. De Malde, Chim. e Ind. 44, 1220 (1962); Chem. Abstr. 58, 13973h (1963).

Neuer Abbau von Glucose zu Arabinose

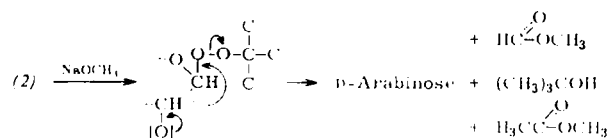
Von Dr. Manfred Schulz und cand. chem. H. Steinmaus

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Bei der Reaktion von α-Acetobromglucose (1) mit tert.-Butylhydroperoxyd in Benzol in Gegenwart von überschüssigem Silbercarbonat (Raumtemperatur; Reaktionszeit 7 Std.) erhält man in 70 % Ausbeute 2,3,4,6-Tetraacetyl-β-tert.butylperoxy-glucosid (2) (F_p = 120 °C, [α]_D²⁵ = –46,8° in Äthanol).



Die Behandlung von (2) mit N/100 Na-Methylat-Lösung (Raumtemperatur; Reaktionszeit 3 Tage) führt quantitativ zu D-Arabinose (identifiziert durch Elementaranalyse, Papierchromatogramm, Osazon, spez. Drehung). Das C-Atom 1



der Glucose wird als Ameisensäure eliminiert (identifiziert durch Gaschromatogramm als Ameisensäure-methylester, durch Reduktion zu Formaldehyd und dessen Fällung mit Tetrahydrophthalazin [1]. D-Arabinose entsteht aus (2) auch beim Erhitzen im Gemisch 2N-H₂SO₄/Äthanol (1:1). Orientierende Versuche haben gezeigt, daß der neue Zuckerabbau verallgemeinerungsfähig ist.

Eingegangen am 8. August 1963 [Z 569]

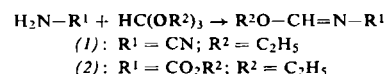
[1] E. Schmitz u. R. Ohme, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin 1, 366 (1959).

Heterocyclen aus Äthoxymethylcyanamid und Äthoxymethylenurethan

Von Doz. Dr. R. Gompper, Dr. H. E. Noppel und Dipl.-Chem. H. Schaefer

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der TH Stuttgart

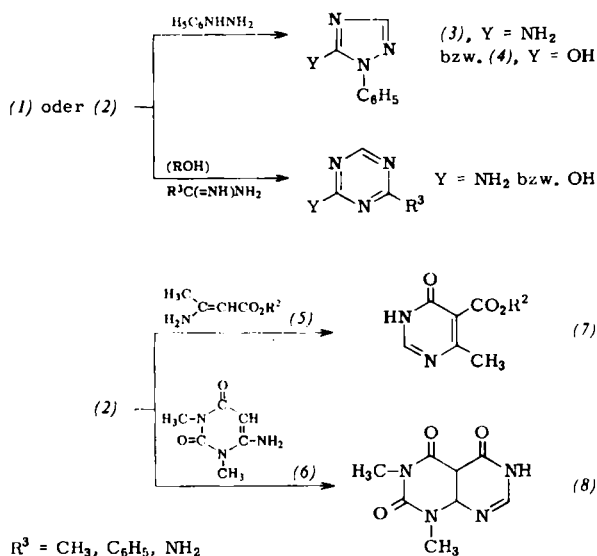
Äthoxymethylcyanamid (1) und Äthoxymethylenurethan (2), durch Erhitzen von Cyanamid bzw. Urethan mit Ortho-ameisensäureester [(2) in Gegenwart von etwas BF₃] in Ausbeuten von 85 bzw. 90 % zugänglich,



sind Ausgangsprodukte für einfache Synthesen von 1,2,4-Triazolen, s-Triazinen und Pyrimidinen.

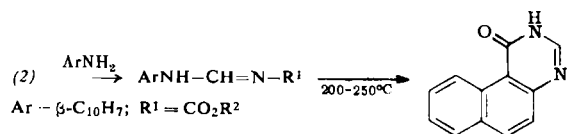
5-Amino-1-phenyl-1,2,4-triazol (3) entsteht aus (1) und Phenylhydrazin in siedendem Benzol (Ausb. 60 %). Bei der analogen Umsetzung mit (2) bildet sich zunächst Phenylhydrazinomethylen-urethan (71 %), das sich durch Erhitzen in Diphenyläther zum 1-Phenyl-1,2,4-triazol-5-on (4) cyclisieren läßt (Ausb. 81 %). Aus (2) und Hydrazin resultiert direkt das 1,2,4-Triazol-5-on (Ausb. 60 %).

s-Triazine entstehen nicht nur mit offenen Amidinen; auch das durch Erhitzen (ca. 100 °C) von α-Amino-pyridin mit (2)



in fast quantitativer Ausbeute erhältliche N- α -Pyridyl-N'-carbäthoxy-formamidin geht beim Eintragen in siedenden Diphenyläther in Pyrido[1,2-a]-s-triazin-4-on über (Ausb. 41 %).

Im Gegensatz zu tautomeriefähigen Enaminen wie β -Aminocrotonsäureester (5) oder 1,3-Dimethyl-4-amino-uracil (6), die mit (2) bei 100–120 °C direkt 4-Pyrimidone liefern, [(7), Ausb. 40 %, (8), Ausb. 86 %], reagieren aromatische prim. Amine beim Erwärmen mit (2) zu Formamidinen, deren



Ringschluß zu 4-Chinazolonen das Erhitzen in Diphenyläther erfordert. Die Ausbeuten dabei sind in einigen Fällen gut (Ar = α -Naphthyl, 51 %; β -Naphthyl 98 %; 2-Anthryl, 94 %), in anderen jedoch schlecht (Ar = C_6H_5 , 10 %); z.T. beobachtet man sogar lediglich Zersetzung der Formamidine.

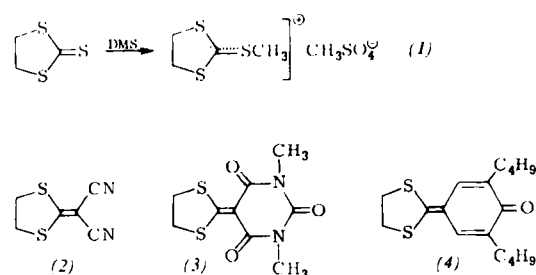
Eingegangen am 15. August 1963 [Z 562]

Synthesen mit Tris-(alkyl-aryl-mercapto)-carbeniumsalzen

Von Doz. Dr. R. Gompper und Dipl.-Chem. E. Kutter

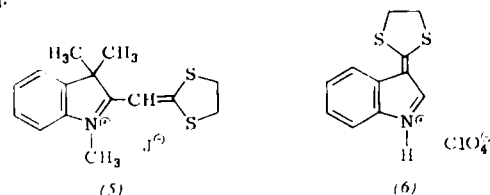
Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der TH Stuttgart

Ein neuer Weg zu Keten-mercaptalen [1, 2] führt über die aus Trithiokohlensäureestern durch Erwärmen mit Alkylierungsmitteln (Dimethylsulfat, Äthyltosylat usw.) leicht zugänglichen Tris-(alkyl-aryl-mercapto)-carbeniumsalze. Diese reagieren beim Erhitzen in Pyridin/Triäthylamin oder Eisessig/Pyridin glatt sowohl mit hinreichend aciden methylenaktiven Verbindungen als auch mit Phenolen, z. B. (1) mit Malodinitril zu (2) (90 % Ausb.), mit 1,3-Dimethyl-barbitursäure zu (3)



(84 % Ausb.), mit 2,6-Di-tert.butyl-phenol zu (4) (47 % Ausb.) sowie mit Dimedon, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Anthon und β -Naphthol.

Die große Reaktionsfähigkeit von (1) erhellet aus der Tatsache, daß mehrwertige Phenole – im Gegensatz zur Umsetzung ihrer Alkalimetallsalze mit Schwefelkohlenstoff [2] – entsprechend der Zahl ihrer Hydroxylgruppen mehrfach reagieren, z. B. 3 Mol (1) mit Phloroglucin in 83 % Ausbeute. (1) läßt sich unter den gleichen Bedingungen auch mit Enaminen, z. B. mit 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin in 30 % Ausbeute zu (5), mit Indol in 41 % Ausbeute zu (6) und mit tert. aromatischen Aminen, z. B. N,N-Dimethylanilin, umsetzen [3].



2-Methylmercapto-1,3-benzdithiolium-methylsulfat (7) reagiert noch leichter als (1) mit Phenolen. Aus (7) und Phenol entsteht z. B. in 75 % Ausbeute S,S'-Phenylen- ω,ω -dimercapto-p-benzochinonmethid [4]. (Die Kondensation von Trithioniumsalzen mit Dimethylanilin konnte nicht auf Phenole ausgedehnt werden [5]).

Tris-(methylmercapto)- und Methylmercapto-bis-thiophenoxy-carbenium-methylsulfat (aus Trithiokohlensäure-dimethyl- bzw. -diphenylester und Dimethylsulfat) liefern mit Dimethylanilin Kristallviolett und reagieren, wenngleich langsamer als (7) und (1), auch mit methylenaktiven Verbindungen und Phenolen.

Eingegangen am 15. August 1963 [Z 567]

[1] R. Gompper u. W. Töpfer, Chem. Ber. 95, 2861 (1962).

[2] R. Gompper u. R. Schmidt, Angew. Chem. 74, 780 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 596 (1962).

[3] Zur Reaktion des 2-Methylmercapto-5-methyl-1,3-benzdithioliumperchlorats mit Dimethylanilin vgl. L. Soder u. R. Wizinger, Helv. chim. Acta 42, 1733, 1779 (1959).

[4] Andere Darstellung s. W. R. Hurley u. S. Smiles, J. chem. Soc. (London) 1926, 1821; 1927, 534.

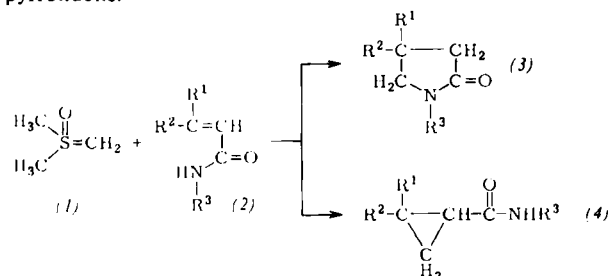
[5] U. Schmidt, R. Scheuring u. A. Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem. 630, 116 (1960).

Eine neuartige Synthese von Pyrrolidonen [1]

Von Dr. H. Metzger und Dr. K. Seelert

Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Beim Versuch, aus Dimethyl-oxo-sulfonium-methylid (1) und Acrylsäureaniliden Cyclopropan-carbonsäureamide herzustellen [2], erhielten wir zu unserer Überraschung N-Arylpyrrolidone.



Die Untersuchung dieser neuartigen Reaktion zwischen (1) und Amid α,β -ungesättigter Säuren (2) zeigte, daß je nach den Substituenten von (2) entweder Pyrrolidone (3) oder Cyclopropan-carbonsäureamide (4) oder Gemische beider entstehen.