

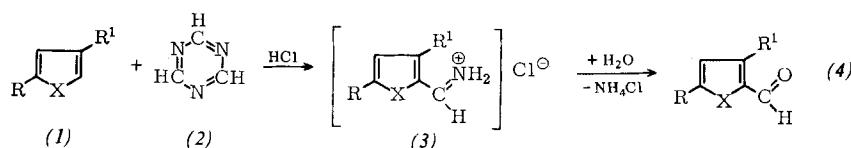
Gattermannsche Aldehydsynthese mit s-Triazin statt Blausäure [1]

Von A. Kreutzberger<sup>[\*]</sup>

Bei Synthesen von Polymethinfarbstoffen durch Umsetzung von s-Triazin (2) mit quartären fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclen<sup>[2]</sup> sind als Zwischenprodukte Aldimine postuliert worden<sup>[3]</sup>, die jedoch nicht isoliert werden konnten.

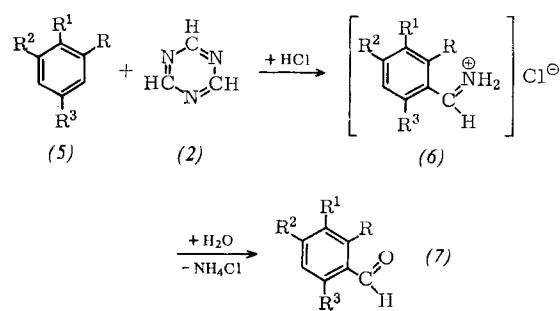
In der Pyrol- und Furanreihe gelang uns die Darstellung solcher Aldiminhydrochloride durch Umsetzung von (2) mit 2-Methylfuran (1a) und den Pyrrolderivaten (1b) bis (1d). Die Reaktion vollzieht sich bereits bei Raumtemperatur beim Einleiten von wasserfreiem Chlorwasserstoff in eine Lösung von (2) und einer der Verbindungen (1a) bis (1d). Zur Darstellung des Aldehyds (4) wird das Aldiminhydrochlorid (3) ohne Isolierung mit Wasser bzw. verdünnten Säuren oder Laugen hydrolysiert.

Diese Aldehydsynthese ist mit reaktionsfähigen Aromaten wie Phloroglucin (5a) oder Orcin (5b) ohne Friedel-Crafts-Katalysator auch in der carbocyclischen Reihe möglich.



X	R	R <sup>1</sup>	Reaktionsmedium	(4), Kp (°C/Torr) [Fp] (°C)	Ausb. (%)	IR-Banden (cm <sup>-1</sup> )
(a) -O-	CH <sub>3</sub>	H	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	72–73/12	56	νC=O 1710, 1680
(b) -NH-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O/HCCl <sub>3</sub> (5:7)	[90–91]	86	νN–H 3450
(c) -NCH <sub>3</sub> -	H	H	HCCl <sub>3</sub>	71–72/12	31	νC=O 1670
(d) -NC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	H	H	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	85–86/6	66	νC=O 1660

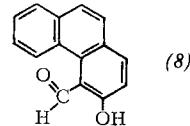
Aber auch wenn die Gattermannsche Aldehydsynthese mit Blausäure von der Gegenwart von Aluminiumchlorid abhängt, wie beim Pyrogallol (5c), gelingt die Synthese mit (2) ohne Katalysator. Hingegen bedürfen Phenoläther und Aromaten, die keine aktivierenden Substituenten tragen, einer erhöhten Reaktionstemperatur und der Mitwirkung eines Friedel-Crafts-Katalysators, um mit (2) die Gattermannsche Aldehydsynthese einzugehen.



R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Reaktionsmedium	Temp. (°C)	Katalysator	(7), Fp (°C) [Kp] (°C/Torr)	Ausb. (%)	
(a) OH	H	OH	OH	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	25	—	292–295 (Zers.)	77	
(b) OH	H	OH	CH <sub>3</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	25	—	179–180	86	
(c) OH	OH	OH	H	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	25	—	158–159	61	
(d)	H	H	OCH <sub>3</sub>	Anisol	40	AlCl <sub>3</sub>	[137–138/18]	67	
(e)	H	H	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	Benzol	40	AlCl <sub>3</sub>	[158–159/4]	78
(f)	H	H	H	Benzol	100	AlCl <sub>3</sub>	[86–87/40]	31	

Der Gattermannschen Aldehydsynthese mit (2) sind auch kondensierte aromatische Ringsysteme zugänglich. So lässt sich 3-Hydroxyphenanthren-4-carbaldehyd (8) mit 64 %

Ausbeute durch Einwirkung von (2) auf 3-Phenanthrol in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> in Benzol bei 45 °C gewinnen.



Eingegangen am 4. Juli 1967 [Z 559]  
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[\*] Doz. Dr. A. Kreutzberger

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität  
44 Münster, Hittorfstraße 58–62

[1] Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie gefördert.

[2] A. Kreutzberger in: Berichte – XXIII. Internationaler Kongress der Pharmazeutischen Wissenschaften. Govi-Verlag GmbH, Frankfurt/Main 1963, S. 311. Angew. Chem. 77, 1086 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1090 (1965); Arch. Pharmaz. 299, 984 (1966).

[3] A. Kreutzberger, Arch. Pharmaz. 299, 897 (1966).

Fluorthiocarbonyl-isothiocyanat

Von A. Haas und W. Klug<sup>[\*]</sup>

Das vermutlich bifunktionelle Verhalten von Cl–CO–SCl (1) gegenüber einigen Silber-pseudohalogeniden<sup>[1]</sup> veranlaßte uns zu prüfen, ob die C–Cl-Bindung im Chlorfluorthiocarbonyl S=CClF (2) mit Silbersalzen zu reagieren vermag. In dieser Verbindung ist der Kohlenstoff wie in (1) sp<sup>2</sup>-hybridisiert.

Bei der Umsetzung von (2) mit Silber-cyanat tritt bei Raumtemperatur keine Reaktion ein. Auch (1) reagiert mit AgNCO nur unter Austausch des am Schwefel stehenden Cl-Atoms gegen eine NCO-Gruppe.

Setzt man (2) dagegen mit AgSCN [Molverhältnis 1:1,15] im Bombenrohr bei –25 °C um, so erhält man mit 50 bis 60% Ausbeute, bezogen auf umgesetztes (2), Fluorthiocarbonyl-isothiocyanat S=CF–NCS (3). Diese Verbindung ist eine orangefarbene Flüssigkeit, Kp = 35 °C/40 Torr, von äußerst

stechendem Geruch. Bei Raumtemperatur färbt sie sich allmählich rot, bei höheren Temperaturen zersetzt sie sich rasch zu dunklen, festen Produkten. Sie wurde durch Ele-

mentaranalyse, IR-,  $^{19}\text{F}$ -NMR- und Massenspektrum charakterisiert.

Das im NaCl- und KBr-Bereich aufgenommene IR-Spektrum zeigt starke Absorptions bei 1208, 1298 und 1972 cm<sup>-1</sup> und mittelstarke bei 511, 843, 930, 956, 2043, 2395, 2500, 2633 und 2930 cm<sup>-1</sup>.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum enthält bei  $30^\circ\text{C}$  ein sehr breites Signal, das mit abnehmender Temperatur schmäler wird. Bei  $-60^\circ\text{C}$  beträgt die chemische Verschiebung  $-55,1\text{ ppm}$ , bezogen auf  $\text{CCl}_3\text{F}$  als inneren Standard.

Das Massenspektrum von (3) zeigt neben dem Molekülionen bei  $m/e = 121$  die typischen Fragmente SC-NCS (102), CNCS (70), SCF (63), CS (44) und FC (31).

Ein äquimolekulares Gemisch von (3) und Chlor reagiert bei  $-70^{\circ}\text{C}$  im Bombenrohr in kürzester Zeit unter Farbaufhellung und quantitativem Verbrauch des Chlors zu einer gelben Flüssigkeit.

Elementaranalyse, IR-,  $^{19}\text{F}$ -NMR- und Massenspektrum ergaben, daß bei dieser Reaktion quantitativ das Chlor-fluor-isothiocyanato-methansulfenylchlorid  $\text{FCl}(\text{SCN})\text{C-SCl}$  (4) entsteht. Diese Verbindung siedet bei  $53^\circ\text{C}/10$  Torr und besitzt den typischen Geruch der Sulphenylchloride. Ihr IR-Spektrum zeigt eine starke Absorption bei  $1958\text{ cm}^{-1}$  und mittelstarke Banden bei  $530, 575, 811, 1040$  und  $1165\text{ cm}^{-1}$ . Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von (4) weist bei  $30^\circ\text{C}$  ein einziges Signal mit der chemischen Verschiebung  $+44.7\text{ ppm}$  auf, gemessen gegen  $\text{CCl}_3\text{F}$  als inneren Standard. Das Massenspektrum zeigt u.a. die Bruchstücke  $\text{FCl}(\text{S})\text{C-NCS}$  ( $m/e = 156$ ),  $\text{FClC-NCS}$  (124),  $\text{F}(\text{S})\text{C-NCS}$  (121) und  $\text{SCClF}$  (98).

Eingegangen am 26. Mai und 5. Juni 1967 [Z 540b]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

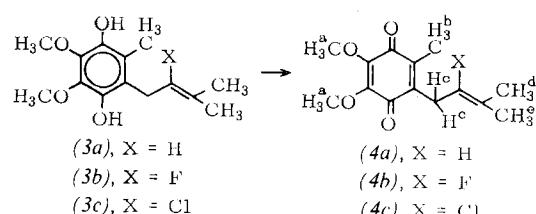
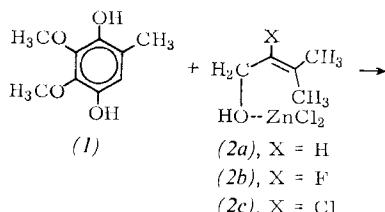
[\*] Dozent Dr. Dr. A. Haas, Dipl.-Chem. W. Klug  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

[1] A. Haas u. H. Reinke, Angew. Chem. 79, 687 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 705 (1967).

#### Fluor-Coenzym Q<sub>1</sub> (Fluor-Ubichinon-5) [\*\*]

Von H. Schumacher und H. Machleidt [\*]

Ubichinone (Coenzym Q)<sup>[1]</sup> entstehen durch elektrophile Substitution von (1) mit Isoprenolen in Gegenwart von Lewisäuren und anschließende Oxidation<sup>[2, 3]</sup>. So erhält man durch Umsetzung von 0,51 g (1)<sup>[4]</sup> mit 0,86 g 3-Methyl-2-butanol (2a) in 75 ml wasserfreiem Äther in Gegenwart von 1,2 g wasserfreiem Zinkchlorid<sup>[3]</sup> nach 20-stündigem Rühren unter Stickstoff, Abdestillieren des Äthers im Vakuum, Verteilung des Rückstandes zwischen Petroläther/Methanol/Wasser (4:3:1) und Behandlung der getrockneten Petrolätherphase mit MnO<sub>2</sub><sup>[5]</sup> nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



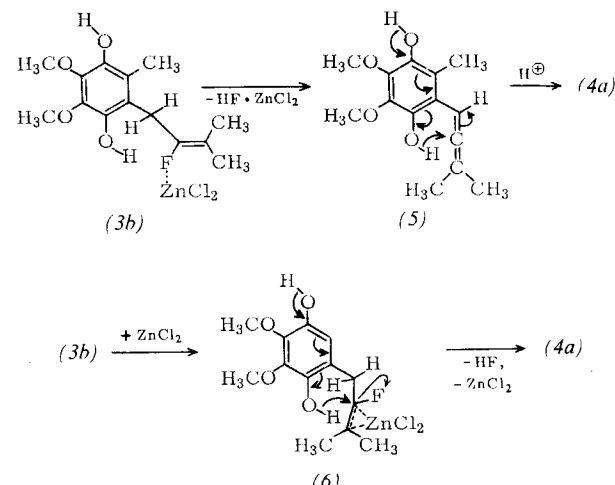
(neutral, Aktivitätsstufe IV) mit Petroläther/Äther (98:2) 269 mg (39 %) dünnenschichtchromatographisch [Cyclohexan-Essigester (8:2), Kieselgel G] einheitliches Coenzym Q<sub>1</sub> (*4a*) als rotes Öl,  $\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 4,07$  (in CH<sub>3</sub>OH). Aus dem Ansatz ließen sich 40 mg 2,3-Dimethoxy-6-methylbenzo-chinon (Coenzym Q<sub>0</sub>) isolieren, das aus nicht umgesetztem (*1*) entsteht;  $\lambda_{\text{max}} = 264 \text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 4,14$  (in CH<sub>3</sub>OH), Fp = 54–57 °C.

Reaktion von 2,4 g 2-Fluor-3-methyl-2-butanol (*2b*)<sup>[6]</sup> mit 2,42 g (*1*) in 90 ml wasserfreiem Äther in Gegenwart von 5,5 g ZnCl<sub>2</sub> ergab nach gleicher Aufarbeitung und präparativer Dünnschichtchromatographie [Cyclohexan-Essigester (8:2), Kieselgel G] 95 mg Coenzym Q<sub>1</sub> (*4a*), sowie 53 mg Fluor-Coenzym Q<sub>1</sub> (*4b*) als rotes Öl,  $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$ , log ε = 4,08 (in CH<sub>3</sub>OH). Eine bessere Ausbeute (20 %) an (*4b*) erhält man bei der Kondensation (4 Std.) von 210 mg (*1*) mit 500 mg (*2b*) in 15 ml wasserfreiem Äther in Gegenwart von 1,5 g AlCl<sub>3</sub>. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (*4b*) (60 MHz, in CCl<sub>4</sub>) zeigte 6 H-a bei 4,00 ppm, 3 H-b bei 2,06 ppm (Singulett), 2 H-c bei 3,45 ppm (Dublett, J = 22 Hz), 3 H-d bei 1,78 ppm (Dublett, J = 2,5 Hz), 3 H-e bei 1,62 ppm (Dublett, J = 3,5 Hz).

Dünnschichtchromatographische Kontrolle einer unter N<sub>2</sub> verlaufenden Reaktion zeigte, daß etwa 5 min nach dem Start die Bildung von (4a) und (3b) beginnt und daß im Lauf der Reaktion die Menge von (4a) auf Kosten von (3b) zunimmt. Oxidation der Probe ergab die Verbindungen (4a), (4b) und Coenzym Q<sub>0</sub>.

(4b) begleitendes Coenzym Q<sub>1</sub> (4a) muß durch eine intramolekulare Redox-Reaktion (3b) → (4a) + HF entstehen. Eine intermolekulare Redox-Reaktion (1) + (3b) → (3a) + Q<sub>0</sub> + HF oder 2 (3b) → (3a) + (4b) + HF müßte Coenzym Q<sub>0</sub> oder (4b) direkt und nicht erst nach Oxidation der Probe erbringen.

(4a) kann sich aus (3b) nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus<sup>[7]</sup> über (5) oder nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus<sup>[8]</sup> über (6) bilden.



Werden 2,0 g 2-Chlor-3-methyl-2-butensäure-äthylester in 5 ml wasserfreiem Äther bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu einer Suspension von 500 mg LiAlH<sub>4</sub> in 45 ml wasserfreiem Äther getropft, so erhält man nach 12-stündiger Reaktion bei  $-50^{\circ}\text{C}$ , Zersetzung des Ansatzes mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und üblicher Aufarbeitung 910 mg (61 %) 2-Chlor-3-methyl-2-butanol (2c), K<sub>p</sub> = 72 °C/11 Torr. Sechsstündige Kondensation von 400 mg (2c) mit 350 mg (1) in 20 ml wasserfreiem Äther in Gegenwart von 1,5 g AlCl<sub>3</sub> ergab wie bei (1)  $\rightarrow$  (4a) beschrieben 220 mg Coenzym Q<sub>0</sub> und 31 mg Chlor-Coenzym Q<sub>1</sub> (4c) als rotes Öl,  $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 4,14$  (in CH<sub>3</sub>OH).