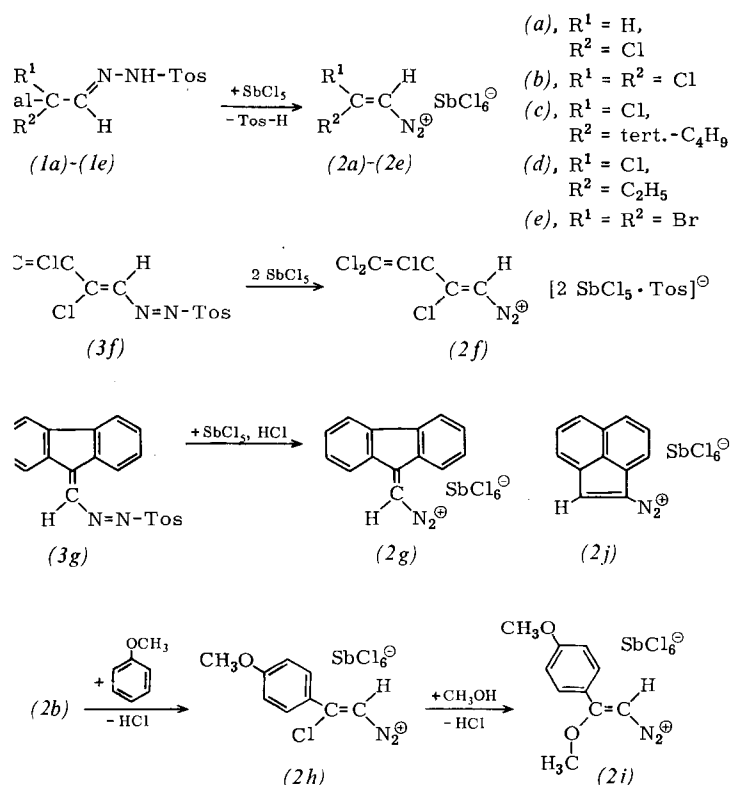


Methylphenolen tritt allerdings nicht nur Substitution in *ortho*-, sondern auch in *meta*-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe auf. Bei Zweikernverbindungen ließen sich die beiden isomeren Produkte isolieren und durch NMR-Spektroskopie identifizieren. Aus solchen „gemischten“ Mehrkernverbindungen kann man durch Hydroxymethylierung und weitere Kondensation zu neuen Verbindungen gelangen. Die UV-Spektren der hergestellten Oligomeren lassen sich zum Teil über den gesamten Wellenlängenbereich durch Addition von „Inkrementen“ für die einzelnen „Bausteine“ erklären.

## Synthese und Eigenschaften von Äthylendiazoniumsalzen

Von Kaspar Bott<sup>[\*]</sup>

Bei Einwirkung von Lewis-Säuren wie Antimonpentachlorid, Aluminiumchlorid oder Zinntetrachlorid auf die *p*-Toluolsulfonylhydrazone (1a)–(1e)  $\alpha$ -halogenerter Aldehyde in Chlorkohlenwasserstoffen bilden sich (zum Teil mit hohen Ausbeuten) substituierte Äthylendiazoniumsalze, die mit Ausnahme von (2d) als gut kristallisierende Hexachloroantimonate (2a)–(2e) isolierbar sind. An den Beispielen (3f) bzw. (3g) ließ sich zeigen, daß man die als



Zwischenstufen postulierten Azosulfone fassen und mit Antimonpentachlorid oder der Mischung Chlorwasserstoff-Antimonpentachlorid in ein Diazonium-sulfonatochloroantimonat (2f) bzw. in ein Diazonium-hexachloroantimonat (2g) umwandeln kann. Die Verbindung (2b) ist auch durch Umsetzung von Nitrosylhexachloroantimonat mit  $\beta,\beta$ -Dichlorvinylisocyanat zugänglich. Bei allen Reaktionen der Äthylendiazoniumsalze mit „basischen“

Stoffen tritt die Azokupplung zugunsten eines Angriffs am  $\beta$ -Kohlenstoffatom in den Hintergrund. Das besonders reaktionsfähige (2b) vermag schon unterhalb Raumtemperatur Anisol zu substituieren, während im resultierenden  $\beta$ -(*p*-Anisyl)- $\beta$ -chloräthylendiazoniumhexachloroantimonat (2h) das zweite Halogen erst mit dem stärker basischen Methanol austauschbar wird. Schließlich wurde auch ein  $\alpha,\beta$ -diarylsubstituiertes Äthylendiazoniumsalz synthetisiert, das tiefgrüne (2j), das sich aufgrund seiner reaktionsfreudigen Doppelbindung und der verhältnismäßig langwelligen N $\equiv$ N-Schwingungsbande (als Maß für die Resonanzstabilisierung) gut in die Reihe der Substanzen (2a)–(2i) einordnet.

## Ein Beitrag zur Reaktionsweise von Anthrahydrochinonen mit Formaldehyd

Von Karl Brederick (Vortr.) und Lothar Banzhaf<sup>[\*]</sup>

Die Reaktionsweise von substituierten Anthrahydrochinonen mit Formaldehyd wurde in wäßrigem Äthanol im pH-Bereich 7–14 untersucht. Gleichstrompolarographische Messungen zeigten, daß Anthrahydrochinone, die eine Enol-Keto-Umlagerung eingehen können, in Gegenwart von Formaldehyd in einer reversiblen Gleichgewichtsreaktion 10-Hydroxy-10-hydroxymethyl-9-anthrone bilden. In einzelnen Fällen gelang es, diese sehr labilen Verbindungen zu isolieren und ihre Struktur sicherzustellen. Amino- und Hydroxy-anthrahydrochinone können außerdem mit Formaldehyd kernmethylierte Anthrachinone bilden. Diese Reaktion (Marschalk-Reaktion) wurde ebenfalls polarographisch verfolgt. Hydroxymethyl-anthrahydrochinone konnten als Zwischenprodukte nachgewiesen werden.

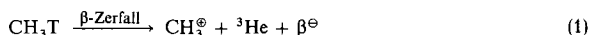
Es wurde weiter gefunden, daß nucleofuge Abgangsgruppen in 2-Stellung von 1-Amino-anthrachinonen in Gegenwart von Formaldehyd bzw. Formaldehyd/Aminen und Natriumdithionit als Reduktionsmittel glatt durch Hydroxymethyl- bzw. Aminomethylgruppen substituiert werden.

[\*] Doz. Dr. K. Brederick und Dr. L. Banzhaf  
 Institut und Lehrstuhl für Textilchemie der Universität  
 7 Stuttgart-Wangen, Ulmer Straße 227

## Gasförmige Carbonium-Ionen durch Zerfall tritierter Moleküle

Von Fulvio Cacace<sup>[\*]</sup>

Wenn ein kovalent an Kohlenstoff gebundenes Tritium-Atom  $\beta$ -zerfällt, wird das Tochter-Atom <sup>3</sup>He schnell als neutrales Atom abgegeben, und es bleibt ein Carbonium-Ion, z. B. CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, zurück<sup>[1]</sup>:



Enthält das Ausgangsmolekül mindestens zwei radioaktive Atome, so entsteht ein markiertes Carbonium-Ion, dessen Reaktionen bequem verfolgt und dessen Produkte leicht identifiziert werden können. Der Zerfall tritium-markierter Verbindungen ist in den vergangenen Jahren häufig

[\*] Dr. K. Bott  
 Chemische Werke Hüls AG  
 Gruppe Ib/Forschung  
 437 Marl

[\*] Prof. Dr. F. Cacace  
 Laboratorio di Chimica Nucleare del CNR, Università di Roma  
 I-00100 Rom (Italien)