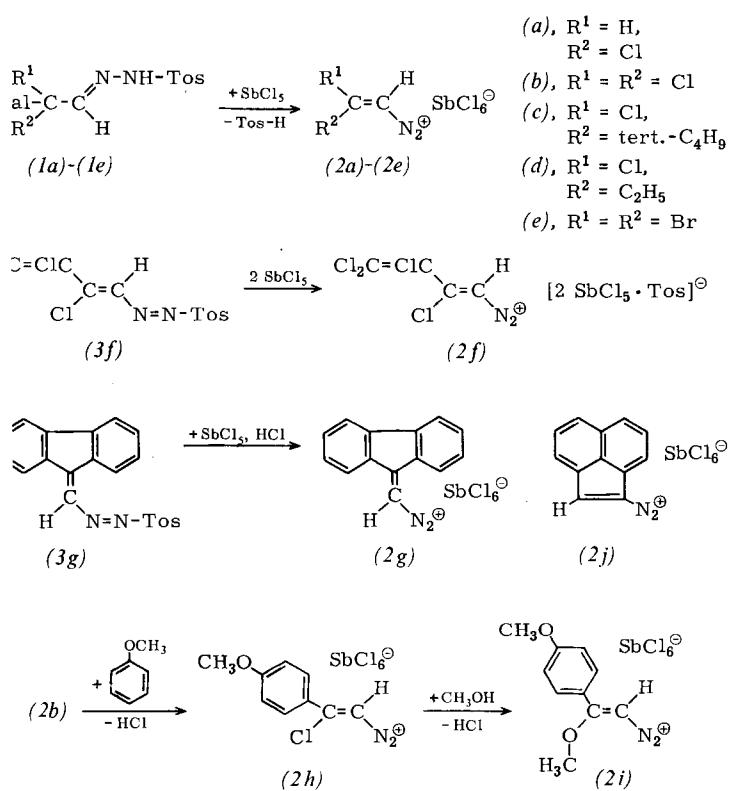


Methylphenolen tritt allerdings nicht nur Substitution in *ortho*-, sondern auch in *meta*-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe auf. Bei Zweikernverbindungen ließen sich die beiden isomeren Produkte isolieren und durch NMR-Spektroskopie identifizieren. Aus solchen „gemischten“ Mehrkernverbindungen kann 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 [•]

Bei Einwirkung von Lewis-Säuren wie Antimonpentachlorid, Aluminiumchlorid oder Zinn-tetrachlorid auf die *p*-Toluolsulfonylhydrazone (*1a*)–(*1e*)  $\alpha$ -halogenierter Aldehyde in Chlorkohlenwasserstoffen bilden sich (zum Teil mit hohen Ausbeuten) substituierte Äthylenazoniumsalze, 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-sulfinatochloroantimonat (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  $\alpha,\beta$ -diarylsesubstituiertes Äthylendiazoniumsalz synthetisiert, das tiefgrüne (2j), das sich aufgrund seiner reaktionsfreudigen Doppelbindung und der verhältnismäßig langwelligen N≡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 Bredereck (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.

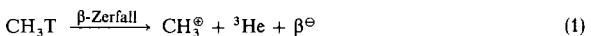
Es wurde weiter gefunden, daß nucleofuge Abgangsgruppen in 2-Stellung von 1-Amino-anthrachinonen in Gegenwart von Formaldehyd bzw. Formaldehyd/Aminen und Natriumdithionit als Reduktionsmittel glatt durch Hydroxymethyl- bzw. Aminomethylgruppen substituiert werden.

[\*] Doz. Dr. K. Bredereck 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  ${}^3\text{He}$  schnell als neutrales Atom abgegeben, und es bleibt ein Carbonium-Ion, z. B.  $\text{CH}^{\oplus}$ , 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

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

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