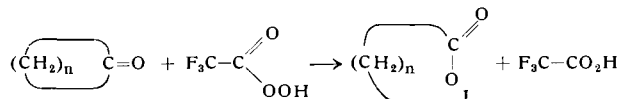


# Darstellung und Konfiguration von Heptanolid und Octanolid

Von Prof. Dr. R. HUISGEN und Dipl.-Chem. H. OTT  
Institut für Organische Chemie der Universität München

Die für die Synthese großgliedriger Lactone geeigneten Methoden versagten bei I,  $n = 6$  bzw. 7<sup>1)</sup>. Auch die sehr langsame Oxydation von Cycloheptanon und Cyclooctanon mit Perbenzoesäure gab an Stelle der empfindlichen Lactone nur die Polyester<sup>2)</sup>. Die Erwartung, daß das Oxydationsvermögen einer Persäure mit der Acidität der zugrundeliegenden Carbonsäure ansteigt, fanden wir bestätigt. Die Einwirkung von Pertrifluoressigsäure auf die genannten Ringketone in Methylenchlorid in Gegenwart von feingepulvertem  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  vollzog sich rasch und lieferte



die noch fehlenden Glieder der homologen Reihe der  $\omega$ -Lactone: 68% Heptanolid (I,  $n = 6$ ) mit  $K_{p11}$  80–81°C und 72% Octanolid (I,  $n = 7$ ),  $K_{p11}$  72–73°C. Die Reinigung gelang durch fraktionierte Destillation; der von I,  $n = 7$  ging eine Abtrennung überschüssigen Ketons mittels Girard-Reagens T voraus. Über Analyse und Äquivalenttitration hinaus diente die Hydrazinolyse dem Konstitutionsbeweis; die mit sehr guter Ausbeute erhaltenen Hydrazide der  $\omega$ -Hydroxy-heptan- bzw. octansäure waren mit authentischen Präparaten identisch.

Die Dipolmomente 3,70 bzw. 2,25 D für I,  $n = 6$  und 7 in Benzol lehren, daß sich gerade zwischen diesen Ringgrößen 8 und 9 der Wechsel von der *cis*- zur *trans*-Carbonester-Konfiguration vollzieht<sup>3)</sup>. Neben den Siedepunkten unterstützten auch die RG-Konstanten der alkalischen Hydrolyse in Dioxan-Wasser (60:40 Vol%) diese Konfigurationszuweisung. Nur I,  $n = 6$  zeigt noch die hohe Verseifungsgeschwindigkeit der *cis*-Lactone, während I,  $n = 7$  mit seiner um den Faktor 30 kleineren RG-Konstante eine Übergangstellung einnimmt; die vollständig in *trans*-Konfiguration vorliegenden Lactone von I,  $n = 8$  an aufwärts weisen um weitere 2 bis 3 Zehnerpotenzen geringere  $k_2$ -Werte auf. Eine bescheidene Gleichgewichtskonzentration an *cis*- neben dem an sich energieärmeren, aber noch etwas Baeyer-gespannten *trans*-Lacton trägt den Eigenschaften von I,  $n = 7$  Rechnung. Charakteristisch ist auch die nur noch bei I,  $n = 6$  ausgeprägte Polymerisationsneigung.

Eingegangen am 23. April 1958 [Z 614]

<sup>1)</sup> M. Stoll u. A. Rouvé, *Helv. chim. Acta* 18, 1087 [1935]; E. W. Spanagel u. W. H. Carothers, *J. Amer. chem. Soc.* 58, 654 [1936]; H. Hunsdiecker u. H. Ertlach, *Chem. Ber.* 80, 129 [1947]. — <sup>2)</sup> S. L. Friess u. P. E. Frankenburg, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 2679 [1952]. — <sup>3)</sup> R. Huisgen, diese Ztschr. 69, 341 [1957].

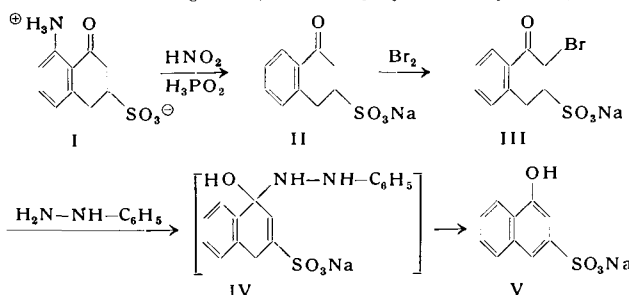
## Zum Mechanismus der Bucherer-Reaktion

Von Prof. Dr. A. RIECHE und Dr. H. SEEBOTH  
Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,  
Institut für Organische Chemie, Berlin-Adlershof

Es wurde gezeigt<sup>1)</sup>, daß die Zwischenstufen der Bucherer-Reaktion keine Ketonhydrogensulfit-Additionsverbindungen sind, sondern in der Naphthalin-Reihe Tetralonsulfosäuren. Die Annahme, daß die Sulfo-Gruppe m-ständig zur Keto-Gruppe steht, konnte nun bewiesen werden.

Bei der Überführung von 1,8-Diamino-naphthalin in 1-Amino-8-naphthol mit  $\text{NaHSO}_3$ <sup>2)</sup> konnten wir eine Tetralonsulfosäure I isolieren, deren Amino-Gruppe nach Diazotierung mit  $\text{H}_3\text{PO}_2$  entfernt wurde. Dabei wurde II erhalten. II ist identisch mit einer von Bogdanow<sup>3)</sup> aus  $\alpha$ -Naphthol und  $\text{NaHSO}_3$  dargestellten Verbindung.

Naphtholhydrogensulfit-Addukte (II) lassen sich, wenn im aromatischen Kern keine dirigierenden Substituenten sind, zu III bromieren. Keton-Reagentien, wie Phenylhydrazin, Hydrazin, Semi-

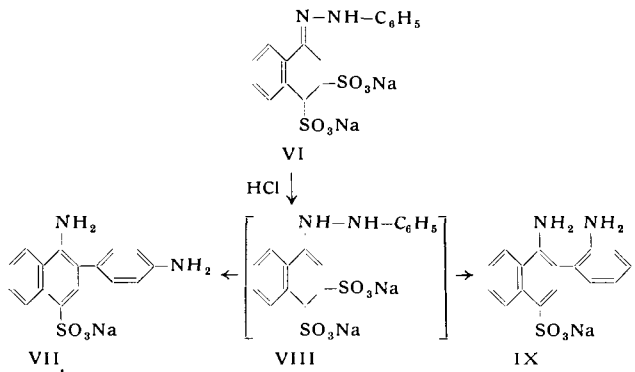


carbazid, Thiosemicarbazid und Hydroxylamin, auch in katalytischen Mengen, spalten HBr ab, und es bildet sich das aromatische System zurück (V). Diese Umsetzung ist als eine modifizierte Mattox-Kendall-Reaktion<sup>4)</sup> aufzufassen und verläuft vermutlich über IV.

Die Überführung der Bisulfit-Verbindungen von Naphtholen durch Bromierung und HBr-Abspaltung in die m-Sulfosäuren (z. B. auch die von 1-Naphthol-4-sulfosäure in die 1-Naphthol-3,4-disulfosäure) ist eine neue präparative Möglichkeit zur Herstellung dieser oft schwer zugänglichen Produkte.

Nach Bucherer und Sonnenburg<sup>5)</sup> erhält man Benzocarbazol aus 1-Oxy-naphthalin-sulfosäure-(4),  $\text{NaHSO}_3$  und Phenylhydrazin über eine von ihnen isolierte vermeintliche Hydrazo-N-sulfosäure. Wir fanden, daß die Zwischenverbindung das Phenylhydrazon der 1-Tetralon-3,4-disulfosäure VI ist, die auch aus der Tetralondisulfosäure und Phenylhydrazin entsteht.

Analog den Vorstellungen über den Verlauf der Indol-Synthese nach E. Fischer kann man annehmen, daß VI über die Hydrazo-Form VIII in VII und IX umgelagert wird. IX — hier nicht gefaßt — bildet 1,2-Benzocarbazol; letzteres und VII wurden von Bucherer gefunden.



Eingegangen am 9. April 1958 [Z 610]

<sup>1)</sup> A. Rieche u. H. Seeboth, diese Ztschr. 70, 52 [1958]. — <sup>2)</sup> H. Th. Bucherer, *J. prakt. Chem.* (2) 70, 345 [1904]. — <sup>3)</sup> S. W. Bogdanow u. N. N. Karandaschewa, *J. allg. Chem. USSR* 26, 3365 [1956]. — <sup>4)</sup> V. R. Mattox u. E. C. Kendall, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 882 [1948]. — <sup>5)</sup> H. Th. Bucherer u. E. F. Sonnenburg, *J. prakt. Chem.* (2) 81, 11 [1910].

## Reaktion von Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoffen Über Säuren des Schwefels, VI<sup>1)</sup>

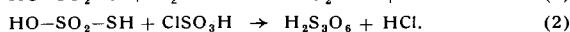
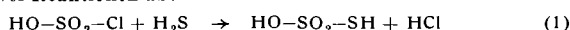
Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT  
und Dipl.-Chem. G. TALSKY

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

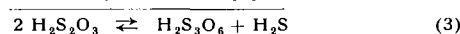
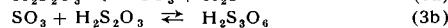
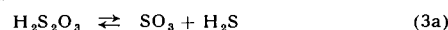
Nach unserer Auffassung der Thioschwefelsäure als Monosulfonsäure des  $\text{H}_2\text{S}^2)$  stellt Chlorsulfonsäure das Säurechlorid der Schwefelsäure als auch der Thioschwefelsäure dar, je nachdem, ob sie mit Wasser oder mit  $\text{H}_2\text{S}$  zur Reaktion gebracht wird. Die Kenntnis der Eigenschaften der freien Thioschwefelsäure<sup>3)</sup> legte eine experimentelle Nachprüfung dieser Hypothese nahe. Bisher wurde das Verhalten von  $\text{ClSO}_3\text{H}$  gegenüber  $\text{H}_2\text{S}$  nur bei Zimmertemperatur untersucht, wobei als Reaktionsprodukte neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$  nur  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und viel elementarer Schwefel auftreten sollen<sup>4)</sup>.

Wir haben die Reaktion unter schonenden Bedingungen bei tiefen Temperaturen erneut untersucht, und völlig neue Ergebnisse erhalten. Bereits Vorversuche in flüssigem  $\text{H}_2\text{S}$  zeigten, daß  $\text{ClSO}_3\text{H}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  unter HCl-Abspaltung freie Thioschwefelsäure liefert, die nach diesem Verfahren zum ersten Mal völlig solvatfrei erhalten werden konnte.

Quantitative Untersuchungen klärten die Reaktion von  $\text{ClSO}_3\text{H}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  in ätherischer Lösung im Temperaturgebiet zwischen +20°C und –78°C auf: 1. Bei –78°C laufen nebeneinander spontan zwei Reaktionen ab:

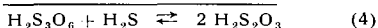
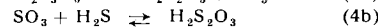
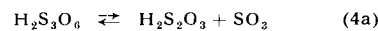


2. Eine thermische Spaltung von Thioschwefelsäure unter Bildung von Trithionsäure tritt bei –78°C noch in den Hintergrund und ist eine Zeitreaktion:

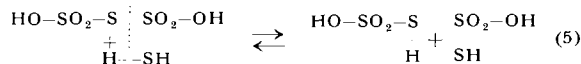


Erst um –30°C gewinnt sie eine gewisse Bedeutung.

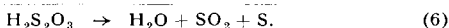
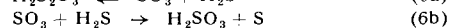
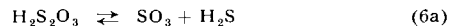
3. Gleichzeitig kann hauptsächlich zwischen  $-40^{\circ}\text{C}$  und  $0^{\circ}\text{C}$  unter geeigneten Bedingungen, besonders bei hohen Absolutkonzentrationen der Reaktionspartner, auch Rückbildung von Thioschwefelsäure eintreten:



4. Mit überschüssigem  $\text{H}_2\text{S}$  tritt Thiolyse der Trithionsäure ein:



5. Besonders über  $0^{\circ}\text{C}$  läuft irreversibel die 6. Reaktion ab:



In äther-freiem Medium ist die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels für den Reaktionsablauf maßgebend. In stark polaren Lösungsmitteln oder bei Gegenwart von wenig Wasser konnte keine Bildung von Trithionsäure festgestellt werden. Auch bei Abwesenheit eines Lösungsmittels bildet sich bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit einem großen Überschuß an flüssigem  $\text{H}_2\text{S}$  glatt Thioschwefelsäure, die frei von Trithionsäure ist.

Ähnlich wie  $\text{H}_2\text{S}$  reagieren entspr. auch die höheren Sulfane unter Bildung von Mono- und Disulfonsäuren der Schwefelwasserstoffe sowie Mercaptane und Thiophenole unter Bildung der entspr. Thioester mit Chlorsulfonsäure.

Eingegangen am 24. April 1958

[Z 616]

<sup>1)</sup> V. Mittel.: M. Schmidt u. G. Tatsky, Chem. Ber. 90, 1673 [1957]. — <sup>2)</sup> M. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 289, 158 [1957]. — <sup>3)</sup> M. Schmidt, ebenda 289, 141 [1957]. — <sup>4)</sup> H. Prinz, Liebigs Ann. Chem. 223, 372 [1884].

## Stellachinone, eine neue Klasse tieffarbiger Verbindungen

Von Prof. Dr. K. WALLENFELS  
und Dipl.-Chem. W. DRABER

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Br.

Fluoranil<sup>1)</sup> gibt mit prim. und sek. Aminen über Difluor-diamino-chinone substituierte Tetraamino-chinone, die sonst bisher noch nicht erhalten werden konnten. Mit Chloranil und Bromanil bleibt die Reaktion bei den Dihalogen-diamino-chinonen stehen. Auch Tetraalkoxy- oder Tetraalkylmercapto-benzochinone tauschen mit Aminen nur zwei (p-ständige) Substituenten aus<sup>2)</sup>.

Wir haben aus Fluoranil Tetra-(benzylamino-) (I), Tetra-anilino- (II), Tetra-(dimethylamino-) (III), Tetra-(äthyl-imino-) (IV) und Tetrapiperidino-benzochinon (V) dargestellt. I–V sind tieffarbig, sehr kristallisationsfreudig und geben mit Säuren charakteristische Farbreaktionen.

Die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der beiden ersten und der weiteren zwei Fluor-Atome im Fluoranil erlaubt es, auch gemischt substituierte Tetraamino-chinone herzustellen (vgl. Tabelle 2). Wir nehmen aus Analogiegründen an, daß jeweils zwei gleiche Substituenten in p-Stellung stehen.

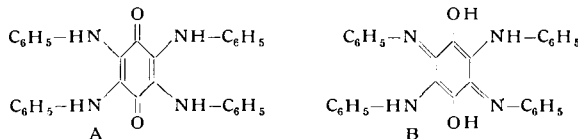
	Fp $^{\circ}\text{C}$	Farbe u. Form	Lsgfarbe.	löslich	mit Säure
I	245–246	rote Blättchen	rot, in DMF/Methanol blaue Fluoreszenz	gut l. in DMF, HOAc, Toluol; wenig l. in A., Ä.	$\text{H}_2\text{SO}_4$ : gelbrot
II	ca. 310 (Zers.)	schwarze Nadeln (aus DMF)	schwarzbraun	mäßig l. in heißem DMF	HCl: ohne R. $\text{H}_2\text{SO}_4$ : olivgrün
III	159	braunschwarze Nadeln	dunkelbraun	ll. in DMF, Benzol; l. in A., Ä.	HCl: erst tiefblau, dann gelbrot
IV	203–205	schwarze Prismen	grünt.-schwarz in DMF	l. in DMF; mäßig l. in Wasser (ca. 3 g/l); unl. in Toluol, Ä.	verd. Srn.: rot
V	200	schwarze Prismen	dunkelbraun	ll. in DMF, Benzol; wenig l. in Ä., W.	HCl: rot $\text{H}_2\text{SO}_4$ : violett

Tabelle 1

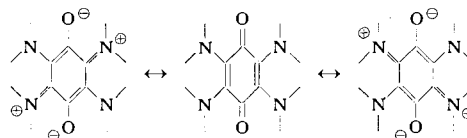
Verb.	Fp $^{\circ}\text{C}$	Farbe u. Form	Lsg.-farbe	löslich
2,5-Di-(äthyliminino)-3,6-di-(benzylamino)-benzochinon	232–235 (Zers.)	kleine grüne Prismen (aus Toluol-Petroläther)	grün	l. in HOAc, DMF, Toluol; wenig l. in A.
2,5-Di-(äthyliminino)-3,6-dipiperidino-benzochinon	175–178 (Zers.)	dunkelbraune flache Nadeln (aus Benzol-Petroläther)	gelb-braun	ll. in DMF, Toluol; wenig l. in Ä., A.

Tabelle 2

Das Tetraanilinochinon erhielten wir in einer roten und einer schwarzen Form, von denen die schwarze die stabilere zu sein scheint. Sie hat einen Fp von ca.  $310^{\circ}\text{C}$  (Zers.) und reagiert nicht mit Salzsäure, während die rote Form (Fp  $282\text{--}285^{\circ}\text{C}$  (Zers.)) in verd. und konz. HCl mit blauer und in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HClO}_4$  mit violetter Farbe löslich ist. Beide Substanzen liefern mit Natriummethylat-Lösung eine rote, schwerlösliche Verbindung. Wir prüfen, ob es sich um das Tautomerenpaar A, B handelt.



Bemerkenswert ist die Tieffarbigkeit der Chinone mit vier sek. Amino-Substituenten. IV und V bilden anthrazitschwarze,



glänzende Prismen; auch die Lösungen sind tief gefärbt. Wir führen dies auf eine Mesomerie zwischen zwei symmetrischen, doppelt bipolaren Chinonimin-Strukturen und einer ebenfalls symmetrischen Chinon-Struktur zurück.

Diese Chinone würden danach Verbindungen darstellen, die durch ein resonanzfähiges Bindungssystem mit hexagonaler Sternsymmetrie gekennzeichnet sind, in dem die chinoide Struktur weitgehend zurücktritt (etwa Formel VI). Wir schlagen für die neue Verbindungsklasse die Bezeichnung Stellachinone vor.

Eingegangen am 28. April 1958

[Z 615]

<sup>1)</sup> K. Wallenfels u. W. Draber, Chem. Ber. 90, 2819 [1957]. — <sup>2)</sup> S. Petersen, W. Gauß u. E. Urbschat, diese Ztschr. 67, 217 [1955]; W. Gauß u. S. Petersen, ebenda 69, 252 [1957].

## Modellreaktion zur oxydativen Phosphorylierung

Von Prof. Dr. TH. WIELAND  
und Dipl.-Chem. F. PATTERMANN

Institut für organische Chemie an der Universität Frankfurt/M.

Eine Hypothese zur oxydativen Phosphorylierung<sup>1)</sup> veranlaßt uns über Versuche zu berichten, die wir, von der selben Idee geleitet, im letzten Jahr anstellten<sup>2)</sup>. Nachdem wir schon früher fanden, daß S-Phosphoryl-butylmercaptan seinen Phosphat-Rest leicht auf verschiedene Alkohole überträgt, wenn gleichzeitig mit Jod oxydiert wird<sup>3)</sup>, haben wir anschließend, als Phosphorsäure-Derivat einer anderen leicht oxydierbaren Verbindung, Naphthohydrochinon(1,4)-monophosphat (I) synthetisiert, zumal Naphthochinone nach Martius<sup>4)</sup> bei der oxydativen Phosphorylierung in der tierischen Zelle beteiligt sind. I läßt sich unter Luftausschluß unverändert längere Zeit in Methanol und anderen Alkoholen aufbewahren. Fügt man aber zu einer solchen Lösung eine entsprechend alkoholische Jod-Lösung, so wird sofort Jod verbraucht, bis bei weiterer Zugabe über einen grünen Zwischenton die Jod-Farbe schließlich erhalten bleibt. In den Ansätzen lassen sich jetzt papier-elektrophoretisch mit großer Deutlichkeit die