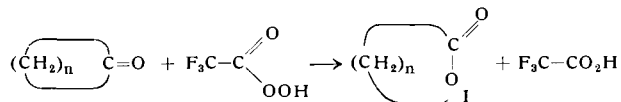


Darstellung und Konfiguration von Heptanolid und Octanolid

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. 7¹⁾. Auch die sehr langsame Oxydation von Cycloheptanon und Cyclooctanon mit Perbenzoesäure gab an Stelle der empfindlichen Lactone nur die Polyester²⁾. 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 Na_2HPO_4 vollzog sich rasch und lieferte



die noch fehlenden Glieder der homologen Reihe der ω -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 ω -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 vollzieht³⁾. 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]

¹⁾ 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]. — ²⁾ S. L. Friess u. P. E. Frankenburg, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 2679 [1952]. — ³⁾ R. Huisgen, diese Ztschr. 69, 341 [1957].

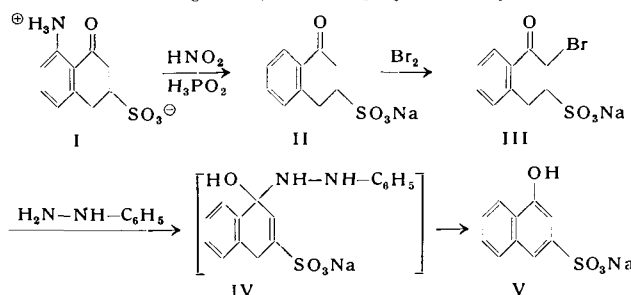
Zum Mechanismus der Bucherer-Reaktion

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

Es wurde gezeigt¹⁾, 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 NaHSO_3 ²⁾ konnten wir eine Tetralonsulfosäure I isolieren, deren Amino-Gruppe nach Diazotierung mit H_3PO_2 entfernt wurde. Dabei wurde II erhalten. II ist identisch mit einer von Bogdanow³⁾ aus α -Naphthol und 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-

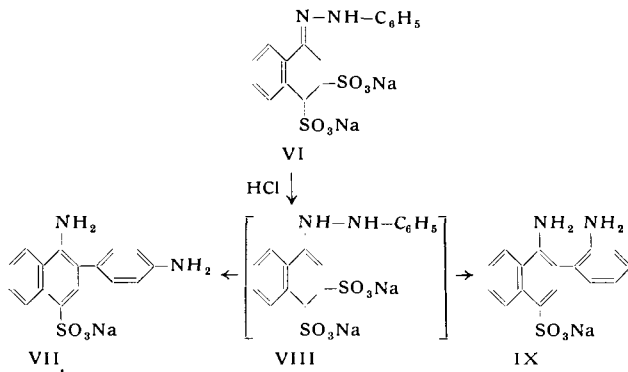


carbazid, Thiosemicarbazid und Hydroxylamin, auch in katalytischen Mengen, spalten HBr ab, und es bildet sich das aromatische System zurück (V). Diese Umsetzung ist als eine modifizierte Mattox-Kendall-Reaktion⁴⁾ aufzufassen und verläuft vermutlich über IV.

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 Sonnenburg⁵⁾ erhält man Benzocarbazol aus 1-Oxy-naphthalin-sulfosäure-(4), 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]

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

Reaktion von Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoffen Über Säuren des Schwefels, VI¹⁾

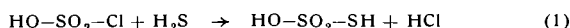
Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. G. TALSKY

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

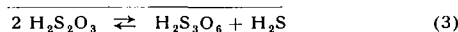
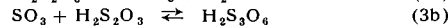
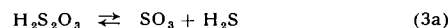
Nach unserer Auffassung der Thioschwefelsäure als Monosulfonsäure des $\text{H}_2\text{S}^2)$ stellt Chlorsulfonsäure das Säurechlorid der Schwefelsäure als auch der Thioschwefelsäure dar, je nachdem, ob sie mit Wasser oder mit H_2S zur Reaktion gebracht wird. Die Kenntnis der Eigenschaften der freien Thioschwefelsäure³⁾ legte eine experimentelle Nachprüfung dieser Hypothese nahe. Bisher wurde das Verhalten von ClSO_3H gegenüber H_2S nur bei Zimmertemperatur untersucht, wobei als Reaktionsprodukte neben H_2SO_4 und HCl nur S_2Cl_2 und viel elementarer Schwefel auftreten sollen⁴⁾.

Wir haben die Reaktion unter schonenden Bedingungen bei tiefen Temperaturen erneut untersucht, und völlig neue Ergebnisse erhalten. Bereits Vorversuche in flüssigem H_2S zeigten, daß ClSO_3H mit H_2S unter HCl-Abspaltung freie Thioschwefelsäure liefert, die nach diesem Verfahren zum ersten Mal völlig solvutfrei erhalten werden konnte.

Quantitative Untersuchungen klärten die Reaktion von ClSO_3H mit H_2S 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.