

Elektronen-)Strahlen das gleiche Produkt wie photochemisch. Ein radikalischer Chemismus der Reaktion von I mit CCl_4 läßt sich daher trotz der Quantenausbeute unter 1 nicht ausschließen¹⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung der Untersuchung.

Eingegangen am 22. Juli 1958 [Z 648]

¹⁾ Diplomarbeit, Göttingen 1958. — ²⁾ G. O. Schenck u. H. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. 584, 221 [1953]. — ³⁾ W. H. Urry, J. R. Eiszner u. J. W. Will, J. Amer. chem. Soc. 79, 918 [1957]; W. H. Urry u. J. W. Will, ebenda 76, 2594 [1954]. — ⁴⁾ Vgl. hierzu R. Huisgen, diese Ztschr. 67, 439 [1955].

Zur Strahlenchemie des Azodicarbonesters

Von Prof. Dr. G. O. SCHENCK
und cand. chem. H. FORMANEK¹⁾

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

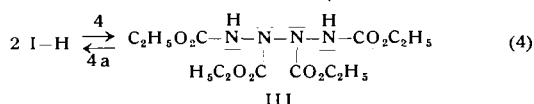
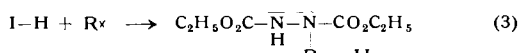
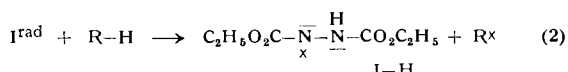
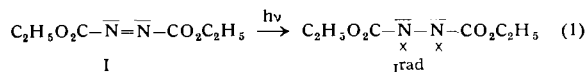
Azodicarbonsäure-diäthylester (I) erwies sich als starkes Photohydrierungsmittel gegenüber H-Donatoren R-H (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther, Amine, Aldehyde, Ketone usw.). Die nach (1, 2) entstehenden Monoradikale addieren sich (3) zu substituierten Hydrazin-dicarbonestern (II) oder dimerisieren nach (4) und (5).

Mit Dibenzyläther bildete sich nach (1, 2, 3) II (R = $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH—O—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$) (Fp 81 °C). Mit Isopropanol entstand nach (1, 2, 4, 5) Pinakon und als erstes Glied der aliphatischen Reihe der bisher unbekannte Tetraazan-tetra-carbonsäure-tetraäthylester III (Fp 80 °C, Ausbeute 80% d.Th.). III zeigt über 80 °C reversible Radikaldissoziation (4a) zum Hydrazyl-dicarbonester-Radikal (I-H), das die Polymerisation z. B. von Acrylnitril einleiten kann. Erst über 150 °C tritt Disproportionierung zu I und Hydrazodicarbonester IV ein. III reagiert mit NH_3 zu IV und Azodicarbonamid.

Andersartig kann I mit Acetaldehyd unter Bildung von Diacetyl und IV statt des erwarteten II reagieren.

I läßt sich auch photosensibilisiert durch Benzophenon mit R-H umsetzen. Mit Tetralin entsteht der bekannte α -Tetralylhydrazin-dicarbonester²⁾. Mit Isopropanol bildete sich ebenfalls III.

Mit ionisierenden (Röntgen- oder Elektronen-)Strahlen entstehen aus I + R-H ebenfalls mannigfaltige Umsetzungsprodukte, z. B. in Isopropanol ebenfalls glatt III.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft sei für die Förderung dieser Untersuchung bestens gedankt.

Eingegangen am 22. Juli 1958 [Z 649]

¹⁾ Diplomarbeit, Göttingen 1958. — ²⁾ R. Stollé u. W. Reichert, J. prakt. Chem. 123, 74 [1929]; vgl. R. Huisgen, F. Jakob, W. Siegel u. A. Cadus, Liebigs Ann. Chem. 590, 1 [1954].

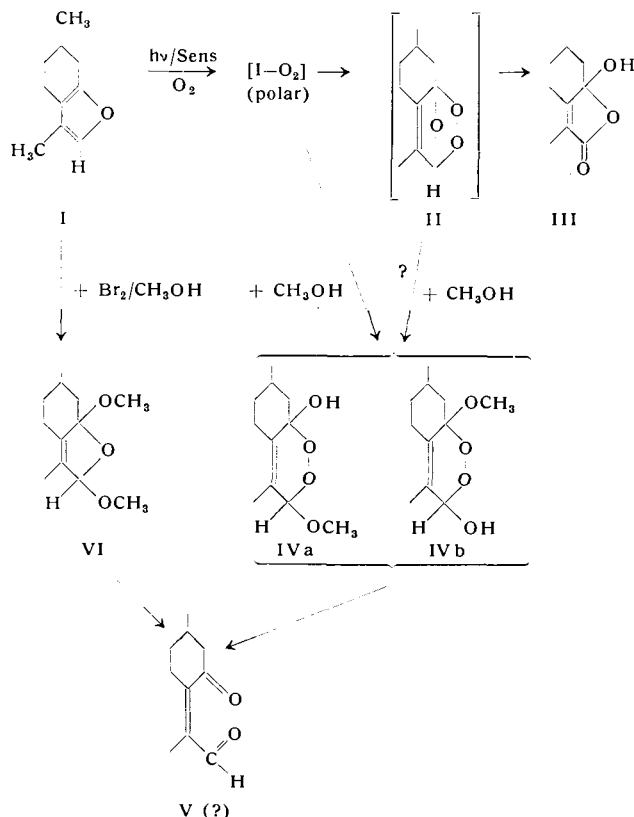
Über die photosensibilisierte Autoxydation von Menthofuran

Von Prof. Dr. G. O. SCHENCK und CH. FOOTE, B. S.

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Menthofuran (I) erwies sich als vorzüglicher Acceptor der durch Rose Bengale photosensibilisierten O_2 -Übertragung. Statt des erwarteten ozonid-artigen Peroxyds II erhielten wir die Pseudosäure III (Ausbeute 40% d.Th.). Als Zwischenprodukt der normalen Autoxydation von I (Ausbeute an III unter 15% d.Th.) hatte R. B. Woodward¹⁾ II angenommen. II konnte jedoch selbst bei -20 °C von uns nicht dargestellt werden. Aus sterischen Gründen und wegen der Ringspannung dürfte II empfindlicher als das um 0 °C explodierende Cyclopentadien-endoperoxyd²⁾ sein.

In Alkoholen (R-OH) entstanden aus I durch Addition von O_2 + R-OH peroxydische Verbindungen, von denen das Methanol-Additionsprodukt (IV) kristallisiert erhalten wurde. (Fp 77–78 °C, Zers. ~ 90 °C, Ausbeute 65% d.Th.). IV geht im Verlauf einiger Wochen unter Isomerisierung und Abspaltung von Methanol in III



über. Mit Triphenylphosphin nach Horner lieferte IV eine Verbindung V. I lieferte mit Br_2 /Methanol³⁾ das Diacetal VI, dessen Hydrolyse ebenfalls V ergab. Zwischen IVa und IVb ist noch nicht entschieden. Es ist fraglich⁴⁾, ob IV durch Addition von Methanol an II entstehen kann. Eher liegt eine Reaktion mit einer II vorgeschalteten polaren Zwischenverbindung (I—O_2) vor. Die Umlagerung von II in Pyridin zu III entspricht der Bildung von Δ^4 -Cyclopenten-1-ol-3-on aus Cyclopentadien-endoperoxyd.

Christopher Foote dankt an dieser Stelle für das ihm gewährte Fulbright-Stipendium. — Die Untersuchung wurde ermöglicht durch freundliche Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, wofür herzlich gedankt sei. — Besonders dankbar sind wir Herrn Dr. G. Ohloff in Fa. Dragoco, Holzminden, für die Bereitstellung des Ausgangsmaterials.

Eingegangen am 29. Juli 1958 [Z 656]

¹⁾ R. B. Woodward u. R. H. Eastman, J. Amer. chem. Soc. 72, 399 [1950]. — ²⁾ G. O. Schenck u. D. E. Dunlap, diese Ztschr. 68, 248 [1956]. — ³⁾ N. Clauson-Kaas, Königl. Danske Videnskab. Selskab Mat.-Fys. Medd. 24, 18 [1947]; Chem. Abstr. 42, 1930 [1948]; Acta chem. scand. 7, 619 [1947]. — ⁴⁾ R. Criegee, Liebigs Ann. Chem. 583, 1 [1953].

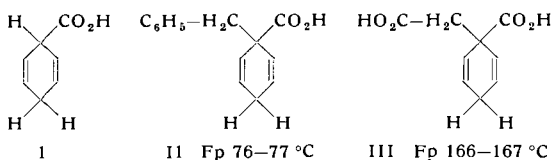
1,4-Dihydrobenzoesäure und ihre Alkylierungsprodukte

Von Doz. Dr. H. PLIENINGER und cand. chem. G. EGE

Chemisches Institut der Universität Heidelberg*)

Unter Einhaltung der angegebenen Reduktionsvorschrift gelingt die gleichmäßig reproduzierbare Darstellung der bisher noch nicht beschriebenen 1,4-Dihydrobenzoesäure (I). (Die reinsten Reduktionsprodukte zeigten einen Schmelzpunkt von 10–15 °C. Keine UV-Absorption im Bereich 240–280 m μ .) Schon beim Stehenlassen an der Luft wird I unter gleichzeitiger Bildung von H_2O_2 zu Benzoesäure oxydiert. Die Säure I nimmt in der Kälte nur 1 Mol Brom auf unter Bildung eines Dibromids $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2$, Fp 104–105 °C (Zers.)¹⁾, das bei Zimmertemperatur allmählich, schneller in der Wärme unter HBr-Abspaltung in Benzoesäure übergeht. Mit Maleinsäureanhydrid entsteht ein Addukt vom Fp 141–142 °C. Durch Alkylieren mit Benzylchlorid bzw. Chloressig-

säure in flüssigem Ammoniak²⁾ konnte II bzw. III gewonnen werden. Strukturbeweis von III durch Hydrierung zu der bekannten Cyclohexan-carbonsäure(1)-essigsäure(1).



Arbeitsvorschrift (Darstellung der 1,4-Dihydrobenzoesäure (I)):

In eine Lösung von 10 g Benzoesäure und 30 g Methanol in 300 ccm trockenem flüssigem Ammoniak (Kühlbadtemperatur –75 °C) trägt man unter starkem Rühren und bei einem Stickstoff-Gegenstrom 6 g Natrium (pro analysi) in erbsengroßen Stückchen in kleinen Anteilen ein, wofür etwa 70 min erforderlich sind. Die gegen Ende auftretende Blaufärbung verschwindet jeweils rasch. Zur weißen Suspension gibt man 50 g festes NH_4Cl und tropft anschließend 70 ccm kaltes ausgekochtes Wasser hinzu. Nach Abziehen des Ammoniaks im Vakuum und Zugabe von weiteren 30–50 ccm Wasser überschichtet man die Salzsuspension mit 100 ccm peroxyd-freiem Äther und tropft unter Rühren und Kühlen auf –20 °C ausgekochte 20proz. HCl bis zur deutlich sauren Reaktion hinzu. Man extrahiert noch zweimal mit je 80 ccm Äther und wäscht die vereinigten Äther-Lösungen mehrmals mit je 20 ccm Wasser (bis chlorid-frei). Nach dem Trocknen der Äther-Lösung (über MgSO_4) und Abdestillieren des Äthers im Vakuum verbleibt ein dünnflüssiges, ganz schwach gelbliches Öl (8,5–9,0 g), das einen etwas an Butter-säure erinnernden Geruch hat und bei –20 °C rasch kristallisiert. Bei allen Operationen vermeide man möglichst den Zutritt von Luft.

Eingegangen am 28. Juli 1958 [Z 651]

^{*}) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — ¹⁾ Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. — ²⁾ Vgl. Darstellung u. Methylierung d. 2-Methyl-1,4-dihydrobenzoesäure, A. J. Birch, J. chem. Soc. [London] 1950, 1550.

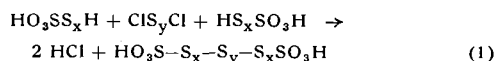
Umsetzung wasserfreier Thioschwefelsäure mit S_2Cl_2 Über Säuren des Schwefels, X^1)

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT,

Dipl.-Chem. B. WIRWOLL und cand. phil. ELLEN FLIEGE

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Es interessierte, ob die Sulfan-monosulfonsäuren $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_x$ ^{2,3)} ähnlich wie Sulfane mit Chlorsulfanen unter HCl -Abspaltung zu längeren Schwefelketten kondensierbar sind. Das elegante Verfahren von F. Fehér und Mitarbeitern⁴⁾ sollte hier nach



zu freien Polythionsäuren führen.

Bei der Umsetzung freier Thioschwefelsäure in ätherischer Lösung bei –78 °C mit S_2Cl_2 im Molverhältnis 2:1 entstanden in verhältnismäßig langsamer Reaktion HCl und Polythionsäuren. S_2Cl_2 wurde nicht quantitativ verbraucht; dazu war ein erheblicher Überschuß an $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erforderlich. Es bildeten sich Polythionsäuren der Zusammensetzung $\sim \text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ bis $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ bei Abbaureaktionen von primär gebildeter $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$ durch nicht verbrauchte $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. In Äther läuft die Reaktion nach (1) also prinzipiell, allerdings nur langsam, ab; sie wird aber durch unerwünschte Folgereaktionen gestört. Glatt und quantitativ verläuft die Reaktion



dagegen in Aceton bei –78 °C. Es entsteht neben einem schwerlöslichen HCl -Aceton-Addukt reine Hexathionsäure in 100 % Ausbeute.

Noch wesentlich vereinfacht wird die Darstellung dadurch, daß man statt von freier Thioschwefelsäure direkt von ihren Salzen ausgehen kann. Wird fein gepulvertes $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in Äther oder besser in Aceton bei –78 °C zusammen mit einer Spur konz. HCl (0,02 ml!) suspendiert, so entsteht mit S_2Cl_2 (das feste $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ muß im Überschuß vorhanden sein) nach (2) $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$ und neue HCl , die wieder aus $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ freisetzt. Bei intensivem Rühren verschwindet so innerhalb von 9–12 h das gesamte S_2Cl_2 . Die Lösung reiner Hexathionsäure ist nur mit einer der HCl äquivalenten Menge $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verunreinigt. Die Ausbeute an $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$, bezogen auf S_2Cl_2 , beträgt ca. 50 %. Der Rest an S_2Cl_2 bildet mit primär aus HCl und $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gebildetem KHS_2O_3 $\text{K}_2\text{S}_6\text{O}_6$, das im Bodenkörper gefunden wird.

Dieses Verfahren, das auch analog auf andere Sulfan-monosulfonsäuren und Chlorsulfane übertragen werden kann, stellt wohl die einfachste Methode zur Darstellung wasserfreier Polythionsäuren dar.

Eingegangen am 28. Juli 1958 [Z 653]

¹⁾ IX. Mitteil.: M. Schmidt u. H. Schmidbauer, diese Ztschr. 70, 470 [1958]. — ²⁾ M. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 289, 141 [1957]. — ³⁾ M. Schmidt, ebenda 289, 158 [1957]. — ⁴⁾ Vgl. z. B. F. Fehér, K. Nauds u. H. Weber, ebenda 290, 303 [1957].

Reaktionen des Trifluoracetyl-carbäthoxy-carbens

Von Prof. Dr. F. WEYGAND, Dipl.-Ing. W. SCHWENKE und Dr. H. J. BESTMANN

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

Während 1-Diazo-3,3,3-trifluoraceton in wäbrigem Dioxan bei der Bestrahlung mit UV-Licht nach Horner¹⁾ noch die Wolffsche Umlagerung eingeht unter Bildung von 3,3,3-Trifluorpropionsäure (Ausb. 50 %), ist dies beim 2-Diazo-trifluoracetessigester $\text{F}_3\text{C}-\text{CO}-\text{C}(\text{N}_2)-\text{COOC}_2\text{H}_5$ (I), aus Trifluoressigsäure-anhydrid und Diazoessigester in 84proz. Ausb. erhältlich, offenbar nicht mehr der Fall.

Das bei der Belichtung von I entstehende Trifluoracetyl-carbäthoxy-carben $\text{F}_3\text{C}-\text{CO}-\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ (II) geht aber andere interessante Reaktionen ein, von denen zunächst über die Dehydrierung von Alkoholen berichtet sei. Beim Belichten von I in Alkoholen, z. B. 10 g I in 200 bis 350 ccm eines Alkohols nach vorherigem Durchleiten von Stickstoff, findet Dehydrierung zu Aldehyden oder Ketonen statt, wobei sich etwa die äquivalente Menge an Trifluoracetessigester, als Cu-Komplex bestimmt, bildet. Methanol lieferte etwa 3 % an Formaldehyd (als Formaldimedon bestimmt), Äthanol 41 % Acetaldehyd, Isopropanol 42 % Aceton und Benzylalkohol 44 % Benzaldehyd (als 2,4-Dinitrophenylhydrazon bestimmt). Im zuletzt genannten Fall wurden noch erhebliche Mengen an Hydrobenzoin isoliert, das aus Benzaldehyd und Benzylalkohol unter der Lichteinwirkung entstanden sein kann²⁾.

Beim Belichten von Diazomalonestern in Benzylalkohol wurden höchstens Spuren Benzaldehyd gebildet.

Cyclohexan wird von II wie von dem Carben aus Diazoessigester³⁾ substituiert. Es entstehen mindestens 26 % an 2-Cyclohexyl-trifluoracetessigester, der zu Cyclohexylessigsäure (Fp 28–28,5 °C) hydrolysiert wurde.

Beim Belichten von I in Benzol bildeten sich 53 % 2-Phenyl-trifluoracetessigester, der bei der Hydrolyse schnell in Phenyl-essigester übergeht und bei der Kupplung mit diazotiertem p-Nitroanilin Phenylglyoxylessäureester-p-nitrophenylhydrazon liefert. Diazomalonestern in Benzol belichtet, ergibt Phenylmalonestern, aber in geringer Ausbeute.

Eingegangen am 29. Juli 1958 [Z 658]

¹⁾ L. Horner, E. Spietschka u. A. Gross, Liebigs Ann. Chem. 573, 17 [1951]; L. Horner u. E. Spietschka, Chem. Ber. 85, 225 [1952]; W. Kirmse u. L. Horner, ebenda 89, 2762 [1956]. — ²⁾ G. Ciamician u. P. Silber, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 1575 [1903]. — ³⁾ W. v. E. Doering u. L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. 78, 4947 [1956].

Zur Darstellung von Pentaphenyl-phosphor und Derivaten

Von Prof. Dr. G. WITTIG

und Dipl.-Chem. E. KOCHENDÖRFER

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Schwierigkeiten, die bei der Herstellung von Phosphoniumsalzen zur Synthese von Derivaten des Pentaphenyl-phosphors¹⁾ auftreten, können durch eine neue Methode umgangen werden. Das aus Triphenyl-phosphin und Phenyl-azid leicht zugängliche Triphenyl-phosphin-phenyl-imid²⁾ wird mit Methylbromid in das (N-Phenyl-N-methyl)-triphenyl-phosphin-iminiumbromid verwandelt, das mit zwei Mol Phenyl-lithium Pentaphenyl-phosphor über alle Zwischenstufen in guter Ausbeute liefert.

Entsprechend bildet o,o'-Dilithium-diphenyl mit (N-Phenyl-N-methyl)-phenyl-diphenyl-phosphin-iminiumbromid (I) in 60-proz. Ausbeute den Spiro-(bis-diphenyl)-phenyl-phosphor (II), der umkristallisiert bei 193–194 °C schmilzt und im Gegensatz zum Pentaphenyl-phosphor stabil ist: Da die Valenzen des pentavalenten Phosphors sehr wahrscheinlich in die Ecken einer trigonalen Bipyramide gerichtet sind und die Diphenylgruppen jeweils eine Valenz der Basis und eine der Pyramiden-spitze in Anspruch nehmen, sind zwei stabile spiegel-symmetrische Formen zu erwarten. Versuche, derartige Verbindungen in optische Antipoden zu zerlegen, sind im Gange.

Eingegangen am 30. Juli 1958 [Z 657]

¹⁾ G. Wittig, M. Rieber u. G. Geißler, Liebigs Ann. Chem. 562, 190 [1949], 580, 44 [1953]. — ²⁾ H. Staudinger u. Mitarb., Helv. chim. Acta 4, 861, 897 [1921].