

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 ausschließen⁴).

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. Eisner u. J. W. Wilt, J. Amer. chem. Soc. 79, 918 [1957]; W. H. Urry u. J. W. Wilt, 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

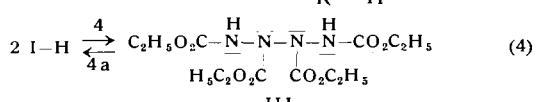
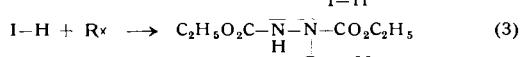
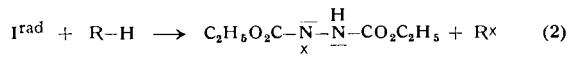
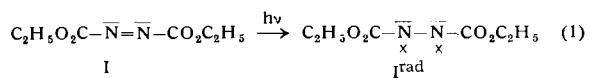
Azodicarbonsäure-diäthylester (I) erwies sich als starkes Photodehydrierungsmittel gegenüber H-Donatoren R-H (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther, Amine, Aldehyde, Ketone usw.). Die nach (1, 2) entstehenden Monoradikale addieren sich (3) zu substituierten Hydrazin-dicarbonestern (II) oder dimerisieren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

Mit Dibenzyläther bildete sich nach (1, 2, 3) II (R = $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$) (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 Hydrazylid-carbonester-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 Azodicarboneamid.

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 bildet 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. Stolle 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].

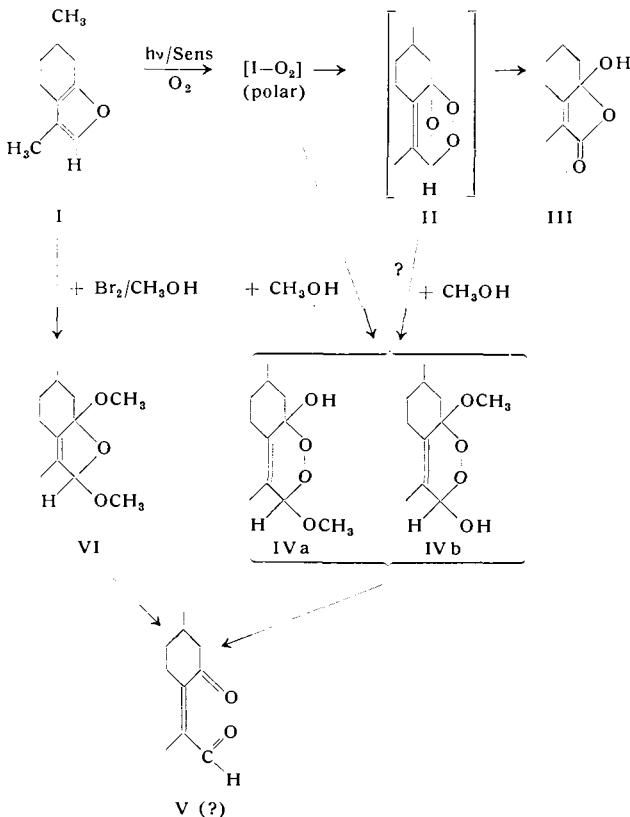
Über die photosensibilisierte Autoxydation von Menthofuran

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 Bengal 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 $\text{O}_2 + \text{R-OH}$ 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 $\text{Br}_2/\text{Methanol}^3$ 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-O₂) 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. 1, 619 [1947]. — ⁴⁾ R. Criegee, Liebigs Ann. Chem. 583, 1 [1953].

1,4-Dihydrobenzoësäure 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-Dihydrobenzoësäure (I). (Die reinsten Reduktionsprodukte zeigten einen Schmelzpunkt von 10–15 °C. Keine UV-Absorption im Bereich 240–280 μm .) Schon beim Stehenlassen an der Luft wird I unter gleichzeitiger Bildung von H_2O_2 zu Benzoësäure oxydiert. Die Säure I nimmt in der Kälte nur 1 Mol Brom auf unter Bildung eines Dibromids $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2$, Fp 104–105 °C (Zers.¹⁾), das bei Zimmertemperatur allmählich, schneller in der Wärme unter HBr-Abspaltung in Benzoësäure übergeht. Mit Maleinsäureanhydrid entsteht ein Addukt vom Fp 141–142 °C. Durch Alkylieren mit Benzylchlorid bzw. Chloressig-