

6 V und 3 bis 50 mA/cm², also unterhalb des Abscheidungspotentials des Fluors, wurden Modellschubstanzen wie 1,1-Diphenyläthylen, Cyclohexen und Jodbenzol in 1,2-Difluor-1,1-diphenyläthan, 1,2-Difluorhexan und Phenyljodidfluorid überführt. Trans-Stilben lieferte ein fluor-haltiges Produkt, während bei Zusatz von Trichloräthylen die Elektrolyse, infolge Blockierung der Anodenoberfläche durch gebildetes AgCl, nach kurzer Zeit zum Stillstand kam.

Bei dieser „elektrochemischen Fluorierung“ werden die Fluorid-Ionen anodisch weder in einen radikalischen noch in sonst einen aktivierten Zustand überführt; vielmehr wird in der Adsorptionsschicht an der Anodenoberfläche primär die relativ leicht oxydierbare organische Komponente oder das Lösungsmittel selbst oxydiert. Der erste Reaktionsschritt findet im Falle der Olefine unter Entzug der π -Elektronen statt. Es bilden sich im Molekül zwei Elektronenlücken, in die im zweiten Schritt des Prozesses zwei Fluorid-Ionen hineinwandern.

Werden dem Jodbenzol zwei Elektronen am Jodatome entzogen, entsteht ein Arylderivat des positiv dreiwertigen Jods, das mit zwei Fluorid-Ionen das Phenyljodidfluorid, C₆H₅JF₂, bildet.

Beim Elektronenentzug am Trichloräthylen sind im intermediär auftretenden Oxydationsprodukt die C-Cl-Bindungen soweit gelockert, daß es zur Bildung von Cl⁻-Ionen und damit von unlöslichem AgCl kommt. Bei relativ hohen Stromdichten kann auch das Lösungsmittel anodisch oxydiert werden, wobei nach: CH₃CN \rightarrow H⁺ + CH₂CN⁻ der Elektronenentzug am Carbenat-Ion erfolgt. Neben CH₂FCN treten bei stufenweisem Elektronenentzug CH₂CN⁻-Radikale auf, die zum Bernsteinsäure-dinitril²⁾ dimerisieren. (Wenn anodisch gebildete Olefinradikale di- bzw. polymerisieren, ergeben sich Nebenprodukte der Elektrofluorierung.) Auf entstehende Protonen ist die nach der Abscheidung des Silbers einsetzende kathodische Wasserstoff-Entwicklung zurückzuführen.

Analog den Verhältnissen bei der Elektrolyse von AgF unter Zusatz von Jodbenzol verläuft die Elektrolyse einer Lösung von J(pyr)₂F³⁾ in Acetonitril. In der Doppelschicht an der Anodenoberfläche wird das mit Pyridin stabilisierte positive Jod oxydiert, wobei J³⁺-Kationen entstehen. Diese bilden mit F⁻-Ionen das bisher unbekannte, in CH₃CN nur mäßig lösliche J(pyr)₂F₃ (Fp 166–168 °C, Sintern ab 90 °C).

Die Reaktion zwischen festem Silberfluorid und Jod führt zwischen -10 ° und +30 °C nicht direkt zum JF₅⁴⁾, sondern nach



entsteht primär das bisher noch nicht in Substanz gefaßte Jodmonofluorid⁵⁾. Da nach unseren bisherigen Untersuchungen das noch unreine – feste bzw. flüssige JF einen hohen Dampfdruck besitzt, konnte es mittels eines N₂-Stromes in Kühlfallen überführt und bei -80 °C neben einem Anteil an JF₅ als feste Substanz abgeschieden werden. Das sehr instabile JF zerfällt schon unterhalb -10 °C in Jod und JF₃.

Eingegangen am 19. November 1959 [Z 861]

¹⁾ H. Schmidt u. H. D. Schmidt, J. prakt. Chem. 2, 250 [1955]. – ²⁾ H. Schmidt u. J. Noack, Angew. Chem. 69, 638 [1957]. – ³⁾ H. Schmidt u. H. Meinert, ebenda 71, 126 [1959]. – ⁴⁾ G. Gore, Chem. News 24, 291 [1871]. – ⁵⁾ R. A. Durie, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 207, 388 [1951].

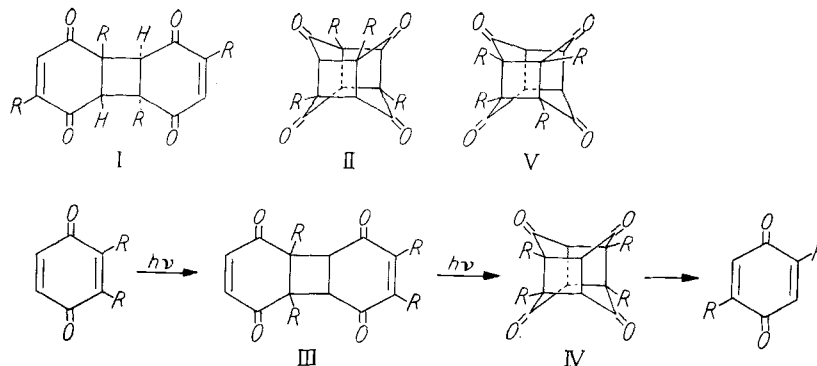
Bildung von 2,5-Dimethyl-p-benzochinon aus 2,3-Dimethyl-p-benzochinon über dimere Photoproducte

Von Prof. Dr. W. FLAIG, Dr. J.-C. SALFELD und Ldo. C. Quimicas A. LLANOS¹⁾

Institut für Biochemie des Bodens der Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkenrode

R. C. Cookson und J. Hudec²⁾ berichteten über ein gelbes und ein farbloses Photodimeres, die sich beim Belichten von 2,5-Dimethyl-p-benzochinon bilden. Den Verbindungen werden die Konstitutionen I und II zugeschrieben. In I wird eine trans-Stellung der monomeren Einheiten angenommen.

Nach L. Fieser und M. Ardao³⁾ polymerisiert 2,3-Dimethyl-p-benzochinon beim Belichten zu einem farblosen Produkt. Wir erhielten bei kurzer Belichtung mit Sonnenlicht in festem Zustand aus 2,3-Dimethyl-p-benzochinon ein schwachgelbes Dimeres (III),



Fp 150 °C, das bei weiterer Belichtung in farbloses IV übergeht. IV läßt sich bei 240–250 °C/14 mm unzersetzt sublimieren, Fp 290 °C (Zers.). Auf Grund der IR-Spektren (III: $\nu_{\text{C=O}}$ 1695 cm⁻¹, $\nu_{\text{C=C}}$ 1605 cm⁻¹; IV: $\nu_{\text{C=O}}$ 1706 cm⁻¹, keine C=C-Bande) formulieren wir die Dimeren III und IV analog I und II. Da sich III bei Belichtung in IV umlagert, befinden sich die Sechsringe in III im Unterschied zu I in cis-Stellung. Für die Anordnung der Methylgruppen in dem farblosen Dimeren bestehen die Möglichkeiten IV und V. Bei der thermischen Zersetzung dieser Verbindung wird u. a. 2,5-Dimethyl-p-benzochinon gebildet. Dies läßt sich nur mit Hilfe der Konstitution IV deuten. Der thermische Zerfall zu 2,5-Dimethyl-p-benzochinon tritt nicht entsprechend der Bildung, sondern in der horizontalen Ebene ein. Aus der Konstitution IV für das farblose Dimer ergibt sich die Stellung der Methylgruppen in III.

Eingegangen am 14. Dezember 1959 [Z 862]

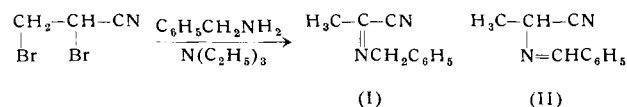
¹⁾ Teilweise aus der Dissertat. von A. Llanos. – ²⁾ R. C. Cookson u. J. Hudec, Proc. chem. Soc. 1959, 11. – ³⁾ L. Fieser u. M. Ardao, J. Amer. chem. Soc. 78, 774 [1956].

α -N-Benzylimino-propionitril; Umlagerung und Hydrolyse zu Alanin und Benzaldehyd

Von Priv.-Doz. Dr. K.-D. GUNDERMANN und Dipl.-Chem. H. J. ROSE

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster/Westf.

Die Umsetzung von α,β -Dibrom-propionitril mit Benzylamin und Triäthylamin in sied. Benzol ergibt nicht, wie die entspr. von α,β -Dibrom-propionsäure-ester und analogen α,β -Dihalogenestern ein Äthylenimin-carbonsäure-2-Derivat¹⁾, sondern in ca. 50-proz. Ausbeute ein bei 117 °C/0,3 Torr siedendes Produkt, das nach Analyse, Verhalten und IR-Spektrum (starke C=N-Bande bei 1650/cm, sehr schwache Bande im Bereich von 1090/cm – dem für Äthylenimin-Derivate charakteristischen Gebiet²⁾ –, keine NH-Bande bei 3300/cm) α -N-Benzylimino-propionitril ist:



I kann u. a. durch 3 h Erhitzen mit festem Triäthylammoniumbromid auf 100 °C weitgehend in das isomere N-Benzyliden-alanin-nitril (II) umgelagert werden, durch dessen Hydrolyse mit Salzsäure bis zu 51 % d. Th. an kristallinem α -Alanin sowie Benzaldehyd neben geringen Mengen α -Benzylamino-propionsäure entstehen. Der von Th. Wagner-Jauregg und Mitarb.²⁾ erstmalig dargestellte N-Benzyl-äthylenimin-carbonsäure-2-methylester liefert bei gleicher Behandlung wie I nur chromatographisch nachweisbare Mengen Alanin, hauptsächlich die Chlor-benzylamino-propionsäuren.

Wir wollen diesen neuen Weg in die Reihe der α -Imino-nitrile, von denen nur die Anile³⁾ der Acetylanide⁴⁾ beschrieben sind, näher untersuchen.

Eingegangen am 4. Januar 1960 [Z 870]

¹⁾ M. A. Stolberg, J. O' Neill u. Th. Wagner-Jauregg, J. Amer. chem. Soc. 75, 5045 [1953]; H. Moureu, P. Chauvin u. L. Petit, Bull. Soc. chim. France 1955, 1573. – ²⁾ Th. Wagner-Jauregg u. Mitarb., Helv. chim. Acta 40, 1652 [1955]. – ³⁾ V. Bellavita, Gazz. chim. Ital. 65, 755 [1935]. – ⁴⁾ J. Thiesing u. D. Witzel, Angew. Chem. 68, 425 [1956].