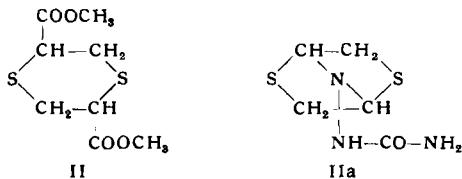


1.4-Dithian-dicarbonsäuren-(2.5) und -(2.6)

Von Prof. Dr. K.-D. GUNDERMANN
und Dipl.-Chem. C. BURBA

Organisch-chemisches Institut der Universität Münster/Westf.

Umsetzung von SCl_2 mit Acrylsäure-methylester im Molverhältnis 1:2 gibt α,α' -Dichlor- γ -thia-pimelinsäure-dimethylester ($\text{S}(\text{CH}_2\text{CHClCOOCH}_3)_2$, I, 60 % Ausb.), der durch Oxydation zum entspr. Sulfon, dessen Enthalogenierung und Verseifung in β,β' -Sulfonyl-dipropionsäure¹⁾ überführt werden kann. Aus I und Na_2S in absol. methanolischer Lösung entsteht ein Gemisch der 1.4-Dithiandicarbonsäure-(2.5)- und -(2.6)-dimethylester, $\text{K}_{\text{p},3}$ 128 bis 130 °C, im Verhältnis ca. 2:3 mit 50–65 % Gesamtausbeute, aus dem der (2.5)-Ester (II, Fp 118–119 °C) größtenteils auskristallisiert. II wird durch modifizierten Curtius-Abbau in 2,5-Bis-(carbobenzoxy-amino)-dithian-(1.4) umgewandelt, das mit Eisessig-Bromwasserstoff 2,5-Diamino-dithian-(1.4)-dihydrobromid liefert; letzteres setzt sich mit Semicarbazid in wässriger Lösung zu N-Ureido-2,5-endimino-1.4-dithian, IIa²⁾ um. Damit ist die Stellung der Carboxyl-Funktionen in II und in den daraus durch Verseifung mit Eisessig/Salzsäure erhältlichen 1.4-Dithian-dicarbonsäuren-(2.5) bewiesen, deren trans-Form (Fp 243 °C) infolge ihrer geringen Wasserlöslichkeit gut von der cis-Form (Fp 160 °C) abtrennbar ist.



1.4-Dithian-dicarbonsäure-(2.6), Fp 180 °C, läßt sich aus den flüssigen Anteilen des beschriebenen Estergemisches über ihr Bis-hydrazid erhalten; das aus 1.4-Dithian-dicarbonsäure-(2.6)-dihydrazid durch Curtiuschen Abbau dargestellte 2,6-Bis(carbobenzoxy-amino)-dithian-(1.4) ergibt nach saurer Hydrolyse unter H_2S -Abspaltung mit Semicarbazid Thio-bis-acetaldehyd-bis-semicarbazone, $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{N}-\text{NHCONH}_2)_2$.

Damit sind definierte 1.4-Dithian-dicarbonsäuren erstmalig dargestellt und ihre Struktur bewiesen. Der von G. Varvoglou und G. Tsatsaronis³⁾ auf anderem Wege erhaltene „Dithian-dicarbonsäure-ester“ hat offenbar eine andere Struktur.

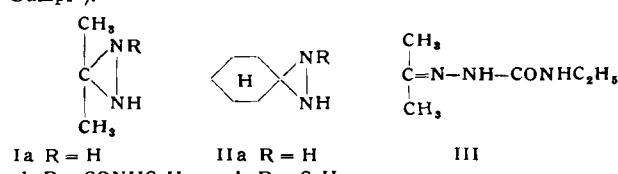
Eingegangen am 19. Dezember 1960 [Z 33]

¹⁾ J. M. Loven, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 1136 [1896]. — ²⁾ G. Hesse u. I. Jörder, Chem. Ber. 85, 924 [1952]; O. Hromatka u. R. Haberl, Mh. Chemie 85, 1088 [1954]. — ³⁾ G. Varvoglou u. G. Tsatsaronis, Chem. Ber. 86, 19 [1953].

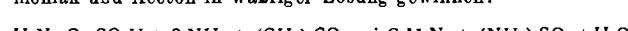
Strukturisomere Hydrazone

Von Dr. H. J. ABENDROTH
Anorganisch-wissenschaftliches Laboratorium der
Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen

Acetonisohydrazone, wahrscheinlich als C,C-Dimethyl-diaziridin (Ia) aufzufassen, entsteht aus Chlor, Ammoniak und Aceton-Dampf¹⁾.



Es läßt sich leichter aus Hydroxylamin-O-sulfonsäure²⁾, Ammoniak und Aceton in wässriger Lösung gewinnen:



Bei ca. 50 proz. Überschuß an Ammoniak und Aceton und unter Ausschluß von Ätzalkalien erhält man bei 0 bis +20 °C in wenigen Minuten eine Lösung von Ia in ca. 80 % Ausbeute (bezogen auf Hydroxylamin-O-sulfonsäure).

Aceton kann durch andere Ketone, Ammoniak durch Amine ersetzt werden. Besonders leicht läßt sich das Cyclohexanoxaniso-hydrazon (IIa) isolieren. Das beim Kühlen der Cyclohexanoxan-Phase des Reaktionsgemisches auskristallisierende Rohprodukt wird aus Äther oder Toluol umkristallisiert (Fp 102 bis 104 °C). Von dem anscheinend nur schwer erhältlichen normalen Cyclohexanoxanhydrazon ist in der Literatur kein Fp verzeichnet. Wie Ia, so oxydert auch IIa in mineralsaurer wässriger Lösung pro Mol zwei Äquivalente Jodid. Nimmt man statt Ammoniak prim. Amine, wie niedere Alkylamine, Äthanolamin oder Benzylamin, so entstehen an einem N-Atom substituierte Isohydrazone, z. B. N-Propyl-cyclohexan-iso-hydrazon (IIb), die ebenfalls Jodid oxydieren.

Ich gab mit Äthylisocyanat neben dem normalen Aceton-äthyl-semicarbazone (III) (Fp 111 °C, $\text{K}_{\text{p},14}$ 155–158 °C) ein Isomeres (Fp 72 °C, $\text{K}_{\text{p},14}$ 46–50 °C), dem Struktur Ib zukommen dürfte. Das Oxydationsvermögen der Isohydrazone gegen Jodid-Ion ist bei Ib nur noch schwach ausgeprägt.

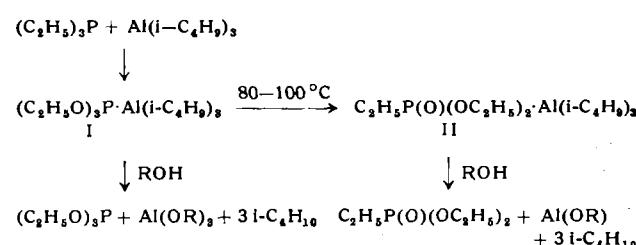
Eingegangen am 19. Dezember 1960 [Z 28]

¹⁾ H. J. Abendroth u. G. Henrich, Angew. Chem. 71, 283 [1959]. — ²⁾ Inorganic Synth. V, 122.

Auslösung der Michaelis-Arbuzow-Isomerisierung durch Aluminiumtrialkyle

Von Dr. M. SANDER
Battelle-Institut e.V., Frankfurt/Main

Während Trialkylphosphite mit einem Mol Grignard-Reagens oder Lithiumalkyl Phosphonigsäureester ergeben¹⁾, tritt bei Umsetzung mit einem Mol Aluminiumtrialkyl keine Substitution, sondern Isomerisierung ein. Aus Triäthylphosphit und Aluminium-triisobutyl entsteht in ca. 70 % Ausbeute Äthylphosphonigsäure-diäthylester. Bei Raumtemperatur bildet sich zunächst ein flüssiges 1:1-Addukt (I), in dem wahrscheinlich das Phosphoratom als Elektronendonator fungiert. Durch Alkoholyse von I kann das Phosphit unverändert zurückgewonnen werden. Bei Erwärmen des Adduktes auf ca. 80 °C setzt die stark exotherme Umlagerung zum Phosphonat ein, das mit dem Aluminiumtrialkyl einen ebenfalls flüssigen Komplex II bildet. Da dieser stärker ist als der Komplex I, läuft die Umlagerung nicht mit katalytischen Mengen an Aluminiumtrialkyl ab, sondern die Ausbeute ist proportional der zugesetzten Menge an AlR_3 . Alkoholyse oder Hydrolyse von II liefert den freien Phosphonigsäureester.



Analog entsteht aus Tributylphosphit und Aluminiumtriäthyl Butylphosphonigsäure-diäthylester. Während für alle bisher bekannten Michaelis-Arbuzow-Reaktionen der Verlauf über ein Quasiphosphoniumsalz wahrscheinlich gemacht oder bewiesen wurde²⁾, kann man den Verlauf unserer Reaktion nicht über ein quartärer Salz deuten. Offensichtlich wird durch die Positivierung des Phosphors durch das Aluminium im Komplex I die C—O-Bindung gelockert, so daß die Isomerisierung zum stabileren Komplex II rein thermisch erfolgen kann.

Die Arbeiten wurden im Rahmen eines Auftrages der Armstrong Cork Comp. durchgeführt. Das Battelle-Institut dankt dieser Firma für die Erlaubnis zur Veröffentlichung.

Eingegangen am 21. Dezember 1960 [Z 30]

¹⁾ M. Sander, Chem. Ber. 93, 1220 [1960]. — ²⁾ G. M. Kosolapoff: Organophosphorus Compounds. John Wiley & Sons, New York 1950, S. 121–123 und 326. W. Gerrard u. W. J. Green, J. chem. Soc. [London] 1951, 2550. K. Dimroth u. A. Nürenbach, Chem. Ber. 93, 1649 [1960].