

Substanz	Molekulargewichte					Lit.
	\bar{M}_w (Archibald)	\bar{M}_w (Licht- str.)	\bar{M}_{sD} (Sed. + Diff.)	\bar{M}_n (Osmose)		
H 6000	7150	7350	—	6410	39)	
H 10000	10500	12000	10500	9680	39)	
AG 29000	34000	31000	32000	29000	38)	
W 182	49000	48500	—	43700	47)	
WSR 35	73000	—	76000	5300	42)	
WSR 205	160000	—	150000	7000	42)	
WSR 301	735000	—	755000	—	42)	
Coagulant	700000	—	800000	—	42)	

Tabelle 3. Archibald-Versuche an Polyäthylenglykolen in Wasser

Vorteilhaft ist, daß das Archibald-Verfahren auch dann gute Werte liefert, wenn in der ursprünglichen Lösung Aggregate vorhanden waren⁴⁹⁾, was leicht an der Verbreiterung des künstlichen Bodens erkannt werden kann⁵⁰⁾. In

solchen Fällen gibt die Auswertung der Meniscuswerte direkt das Molekulargewicht des nichtaggregierten Anteiles.

Ein besonders wichtiges Anwendungsgebiet für das Archibald-Verfahren scheint die Bestimmung des Gewichtsmittels des Molekulargewichtes \bar{M}_w von Copolymeren zu werden. Streulicht-Messungen versagen hier häufig und liefern u. U. um Größenordnungen falsche Werte⁵¹⁾. Außer zur Molekulargewichts-Bestimmung läßt sich die Methode auch zur Untersuchung von Assoziations-Dissociations-Gleichgewichten verwenden, wie es für das Studium von Monomer-Dimer-Gleichgewichten vorgeschlagen³⁶⁾, für verschiedene Reaktionstypen durchgerechnet⁵²⁾ und bei der Untersuchung der Assoziation von α -Chymotrypsin auch experimentell benutzt wurde⁵³⁾.

Eingegangen am 30. September 1960 [A 110]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Ampullentechnik, eine einfache Präzisionsmethode für gaschromatographische Untersuchungen

Von Dr. H. CHERDRON, Dipl.-Chem. L. HÖHR und Prof. Dr. WERNER KERN

Institut für organische Chemie der Universität Mainz

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Hermann Staudinger zum 80. Geburtstag in Verehrung gewidmet

Diese Arbeitstechnik ist zur gaschromatographischen Untersuchung hochsiedender Flüssigkeiten oder Festsubstanzen (Hochpolymeren) geeignet, kann aber auch bei der Reaktionsgaschromatographie angewandt werden. Man schmilzt die Probe in eine evakuierte Glasampulle ein und unterwirft sie dann z. B. einer schonenden Pyrolyse oder Hydrolyse. Anschließend wird die Ampulle zertrümmert und deren Inhalt mit dem Trägergas in den Gaschromatographen gespült. An der Zersetzung von Polyoxymethylenen wird die Arbeitstechnik erläutert; die hier erzielte Genauigkeit liegt bei etwa 1%.

Einleitung

Gaschromatographisch untersucht wurden ursprünglich nur gasförmige oder flüssige Substanzen, da man diese relativ leicht und genau in den Trägergasstrom und damit auf die Trennsäule bringen kann. Aus apparativen Gründen können dabei nur solche Stoffe analysiert werden, deren Siedepunkt unter 450 °C liegt. In letzter Zeit sind Arbeiten bekannt geworden, in denen die Gaschromatographie auch zur Untersuchung von hochsiedenden Flüssigkeiten oder von Feststoffen herangezogen wird. Im Prinzip beruhen diese Verfahren darauf, daß man die Moleküle der zu untersuchenden Probe chemisch oder thermisch in Bruchstücke überführt, die unterhalb 450 °C sieden. So gelang es¹⁾, schwer flüchtige organische Verbindungen durch gaschromatographische Analyse der bei 800 °C entstandenen Pyrolyse-Produkte zu identifizieren. Aldehyde und Ketone lassen sich durch Pyrolyse ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone, organische Säuren über ihre Kaliumsalze bestimmen²⁾. Auch bei der Untersuchung von Polymeren wurde diese Methodik angewandt, beispielsweise bei der Analyse von Homo- und Copolymeren von Acryl- und Methacrylsäure-estern³⁻⁵⁾ und von Vinylacetat-Vinylchlorid-Copolymeren⁶⁾.

¹⁾ J. Janák, Nature [London] 185, 684 [1960].

²⁾ J. W. Ralts, Analytic. Chem. 32, 332 [1960].

³⁾ E. A. Radell u. H. C. Strutz, ebenda 31, 1890 [1959].

⁴⁾ J. Strassburger, G. M. Brauer, M. Tryon u. A. F. Forzati, ebenda 32, 454 [1960].

⁵⁾ J. E. Guillet, W. C. Wooten u. R. L. Combs, J. appl. Polymer Sci. 3, 61 [1960].

⁶⁾ R. S. Lehrle u. J. C. Cobb, Nature [London] 183, 1671 [1959].

Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit hängt dabei vor allem davon ab, wie man die Ausgangssubstanz in kleinere Bruchstücke spaltet. Hierfür sind im wesentlichen zwei Methoden angewandt worden: Man behandelt entweder die Probe in einem einseitig zugeschmolzenen Röhrchen außerhalb des Gaschromatographen und kondensiert die Spaltprodukte in einer Kühlfalle bzw. spült sie direkt mit dem Trägergas in den Gaschromatographen ein, oder man nimmt die Zersetzung im Gaschromatographen selbst (z. B. am Eingang der Trennsäule) vor. Die Reaktionsbedingungen sind so zu wählen, daß die Substanz praktisch momentan zersetzt wird; andernfalls werden die Komponenten schlecht getrennt bzw. treten als unscharfe Fraktionen aus der Säule aus. So muß beispielsweise die thermische Zersetzung eines Polyacryl- bzw. Polymethacrylsäure-esters³⁻⁵⁾ an einem Heizdraht bei 800–1000 °C vorgenommen werden, obwohl die thermische Stabilität dieser Polymeren wesentlich niedriger ist (Halbwertstemperatur 327 bzw. 328 °C)⁷⁾. Bei diesen hohen Temperaturen können natürlich Sekundärreaktionen eintreten, so daß die Zahl der Spaltstücke zunimmt und damit vor allem die quantitative Analyse erschwert wird. Das gleiche gilt für die Anwendung chemischer Methoden, wie z. B. Hydrolyse oder Acidolyse, wo man hohe Säurekonzentrationen und hohe Reaktionstemperaturen wählen muß, um eine momentane Spaltung der eingesetzten Substanzen zu erreichen.

⁷⁾ B. G. Achhammer, M. Tryon u. G. M. Kline, Kunststoffe 49, 600 [1959]. – Als Halbwertstemperatur bezeichnet man die Temperatur, bei der das Polymere innerhalb von 30 min zur Hälfte zerstellt wird.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Polyoxymethylen bot sich zur Klärung des Abbaumechanismus und zur Endgruppenbestimmung sowie zur Analyse von Copolymeren ebenfalls die Gaschromatographie als Untersuchungsmethode an. Da es sich hier um Festsubstanzen handelt, konnten wir die üblichen Arbeitsmethoden der Gaschromatographie nicht anwenden. Auch die angeführten speziellen Arbeitstechniken schienen für unsere Probleme weniger geeignet zu sein. Deshalb wurde eine Ampullentechnik ausgearbeitet.

Die Ampullentechnik

Wir wurden zu dieser Untersuchung durch eine Arbeit⁸⁾ von Herr, Schmidt und Stöcklin angeregt, in der mittels der Radio-Gaschromatographie die Rückstoßreaktionsprodukte von neutronenbestrahlten Alkylhalogeniden untersucht wurden. Bestraht wurde in engen, abgeschmolzenen Quarzkapillaren, die anschließend in einer an den Gaschromatographen angeschlossenen Vorrichtung zertrümmert wurden, so daß der Inhalt mit dem Trägergas in den Gaschromatographen gelangt.

Unsere Arbeitsweise sei am Beispiel der Zersetzung eines Polymeren erläutert: In ein Reagensglas von 11 mm Durchmesser und 100 mm Länge werden etwa 5 mg des Polymeren auf der Mikrowaage eingewogen, die Ampulle im Öl-pumpenvakuum evakuiert und abgeschmolzen. Diese erhitzt man dann in einem Heizofen solange auf eine gewünschte Temperatur, bis die Probe vollständig zersetzt ist, bringt die Ampulle anschließend in die Aufgabevorrichtung und spült nach deren Zertrümmerung die Spaltprodukte mit dem Trägergas in den Gaschromatographen ein.

Im einfachsten Falle (Abb. 1) wird die Aufgabevorrichtung anstelle des Gaseinleitungsteiles E an den Gaschromatographen angeschlossen. Nachdem man die abgeschmolzene

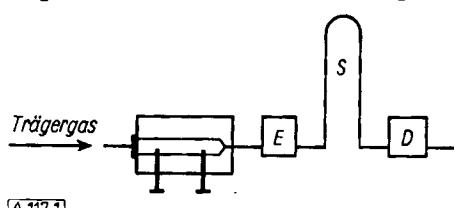


Abb. 1. Strömungsschema für die Ampullentechnik

Ampulle eingesetzt hat, schließt man die Trägergasleitung an und verdrängt die Luft aus der inneren Kammer der Aufgabevorrichtung. Anschließend wird durch Eindrehen der beiden Spindeln die Ampulle zertrümmert, wodurch deren Inhalt mit dem Trägergas in den Gaschromatographen gespült und aufgetrennt wird. Beim Zerspringen der Ampulle entsteht ein Druckstoß, der vom Schreiber registriert und als Startpunkt der Analyse benutzt wird.

Bei dieser Art der Anordnung kann die Aufgabevorrichtung erst dann wieder geöffnet und neu beschickt werden, wenn die letzte Komponente des eingegebenen Gemisches den Gaschromatographen verlassen hat. Die Gesamtdauer einer Analyse setzt sich also zusammen aus der Zeit, die für die Beschickung und das Entlüften der Aufgabevorrichtung (gegebenenfalls auch für die Temperatureinstellung) nötig ist, und aus der Zeit, welche die einzelnen Komponenten benötigen, um die Säule zu durchwandern.

Vor allem bei Reihenuntersuchungen und kinetischen Messungen ist man aber bedacht, die Analysendauer möglichst kurz zu halten. Das gelingt, wenn man in der eben beschriebenen Anordnung noch einen Zweiwegehahn (Göckelhahn) 1 und über ein T-Stück einen Dreiwegehahn 2 anbringt (Abb. 2). Die abgeschmolzene Ampulle wird in die Aufgabevorrichtung eingebracht und die Trägergasleitung angeschlossen. Man sperrt die Aufgabevorrichtung vom Gaschromatographen ab (Hahn 1 in Stellung a) und entfernt die Luft aus der Kammer über Hahn 2 durch Evakuieren (Stellung a) und Füllen mit Trägergas (Stellung b).

⁸⁾ W. Herr, F. Schmidt u. G. Stöcklin, Z. analyt. Chem. 170, 301 [1959]; vgl. auch Z. Naturforsch. 14b, 693 [1959].

Nachdem man Hahn 1 und Hahn 2 in Stellung b gebracht hat, zertrümmert man die Ampulle durch Eindrehen der beiden Spindeln. Nach etwa 1 min (in dieser Zeit ist der Kammerinhalt vom Trägergas vollständig in den Gaschromatographen gespült) dreht man Hahn 1 in Stellung a

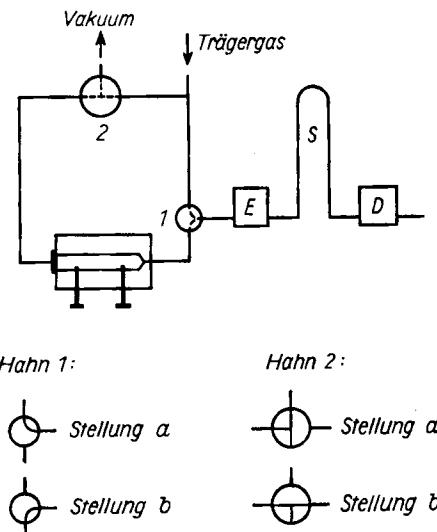


Abb. 2. Strömungsschema für die Ampullentechnik, verbesserte Anordnung

und gleichzeitig Hahn 2 ebenfalls in Stellung a. Das Trägergas strömt jetzt direkt über Hahn 1 in den Gaschromatographen ein, ohne die Aufgabevorrichtung zu passieren. Diese kann nun geöffnet und mit einer neuen Ampulle beschickt werden. Die Luft aus der Kammer entfernt man wiederum durch Evakuieren und Füllen mit Trägergas über Hahn 2. Die Entnahme des Trägergases aus dem Kreislauf bewirkt eine kurze Druckschwankung, die vom Schreiber registriert wird. Sobald die letzte Komponente der vorhergehenden Analyse den Gaschromatographen verlassen hat, kann man die Ampulle zertrümmern und somit eine neue Probe aufgeben.

Die bisher besprochenen Anordnungen gestatten lediglich ein Zertrümmern der Ampullen bei Zimmertemperatur. Man kann aber ohne weiteres die Aufgabevorrichtung mit einer elektrischen Heizung versehen oder mit einer Heizkammer umgeben, die man an einen Thermostaten anschließt. Eine Heizung ist immer dann notwendig, wenn die Spaltprodukte, die man beispielsweise durch Pyrolyse einer Substanz gewonnen hat, bei Zimmertemperatur schwer flüchtig sind. Sie bietet darüber hinaus noch den Vorteil, daß z. B. kinetische Messungen bei nicht allzu hohen Temperaturen direkt in der Aufgabevorrichtung möglich sind. Man füllt dazu die Ampulle mit der zu untersuchenden schwerflüchtigen Substanz und bringt sie in die erhitzte Aufgabevorrichtung. Dann füllt man die innere Kammer mit Trägergas und zertrümmert die Ampulle bei geschlossenem Hahn 1. Nach bestimmten Zeiten öffnet man kurzzeitig Hahn 1 und spült die inzwischen entstandenen Reaktionsprodukte in den Gaschromatographen ein.

Apparatives

Wir verwendeten ein Perkin-Elmer Fraktometer 116, dessen Gasprobeneinlaßteil durch eine beheizbare Aufgabevorrichtung für die Ampullen ersetzt wurde. Gearbeitet wurde mit der Anordnung der Abb. 2, wobei wir als Hahn 1 den beheizbaren Probensammler des Fraktometers und als Hahn 2 den Vierwegehahn des Gasprobeneinlaßteils benutzten (ein Abgang ist blindgeschlossen). Diese Anord-

nung hat den Vorteil, daß man sowohl Hahn 1 als auch das Verbindungsrohr zwischen Aufgabevorrichtung und Fraktometer elektrisch beheizen kann, indem man sie als Widerstand an einen Heiztransformator anschließt, der seinerseits mit dem Regelkreis der Fraktometerheizung verbunden ist (analog der Heizung des Probesammigers beim Fraktometer 116). Weiterhin ist es damit nach wie vor möglich, über Hahn 2 normale Gasproben quantitativ einzuschleusen.

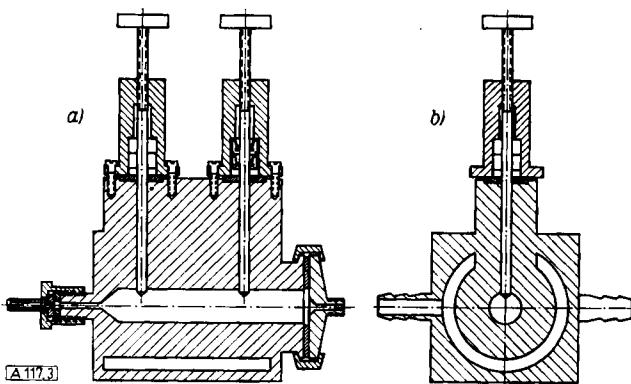


Abb. 3. Schnitte durch die Aufgabevorrichtung für Ampullen

Die Aufgabevorrichtung für die Ampullen ist in Abb. 3 im Schnitt dargestellt. Sie wird zweckmäßig aus Messing oder V4A-Stahl angefertigt. Die abnehmbare Frontplatte wird dabei in Anlehnung an die schon erwähnte Konstruktion⁸ über eine plane Teflonscheibe mit einem Spannring (Fa. Leybold, Köln) an den Kammereingang gepreßt. Die wesentlich schwierigere Abdichtung der beiden drehbaren Dorne gelingt erstaunlich gut mit zwei aufeinander gesetzten Simmer-Ringen. In die innere Kammer der Aufgabevorrichtung, in der die Ampullen zertrümmert werden, lassen sich eingepaßte Hohlzylinder einschieben, deren Innen durchmesser der jeweils verwendeten Ampullengröße entsprechen; dadurch vermeidet man ein unnötig großes Totvolumen (Wirbelbildung, Bandenverbreiterung). Zur Heizung wurde die Aufgabevorrichtung mit einem Mantel umgeben; dieser wurde an einen mit Polyäthylenglykol (P 6) gefüllten Umlaufthermostaten angeschlossen.

Bestimmung der Zusammensetzung von Formaldehyd-Dioxolan-Copolymeren

Zur quantitativen gaschromatographischen Untersuchung eines Substanzgemisches stellt man am besten für die einzelnen Komponenten Eichkurven auf und ermittelt dann die Menge der betreffenden Substanz aus dem Gaschromatogramm der Mischung. Wir haben nach diesem Verfahren die Zusammensetzung von Copolymeren aus Formaldehyd bzw. Trioxan und Glykolformal (Dioxolan) bestimmt.

Die Aufstellung einer Eichkurve für monomeren Formaldehyd begegnet Schwierigkeiten, da man flüssigen Formaldehyd ($K_p = 21^\circ\text{C}$) nicht in der üblichen Weise injizieren kann; auch die Dosierung von gasförmigem Formaldehyd ist wegen der großen Polymerisationsfreudigkeit des Monomeren nicht einfach. Man kommt aber zu recht genauen Werten mit einer Streuung von 1 bis 1,5 %, wenn man Paraformaldehyd nach der Ampullen-technik thermisch zersetzt. Die Arbeitstemperatur legt man über 120°C , da dann der gasförmige Formaldehyd nicht mehr polymerisiert. Auch die Aufgabevorrichtung sowie Hahn 1 und die Zuleitung zum Fraktometer heizt man zweckmäßigerweise auf diese Temperatur. Man verfährt dann in der schon beschriebenen Weise: trockener Paraformaldehyd wird auf der Mikrowaage in eine Ampulle eingewogen und diese nach dem Evakuieren abgeschmolzen. In einem Trockenschrank (oder auch in der Aufgabevorrichtung) erhitzt man dann auf 190°C ; nachdem der gesamte Paraformaldehyd zersetzt ist (etwa nach 4 bis 5 h, je nach dem Polymerisationsgrad), zertrümmert man die Ampulle durch Eindrehen der beiden Dorne und gaschromatographiert bei 150°C . Die so erhaltene Eichkurve ist in Abb. 4 wiedergegeben.

Die Zersetzung eines Copolymeren aus Formaldehyd bzw. Trioxan und Dioxolan gelingt am einfachsten, wenn man die Substanz z. B. mit etwa 1 % wasserfreier Phosphorsäure

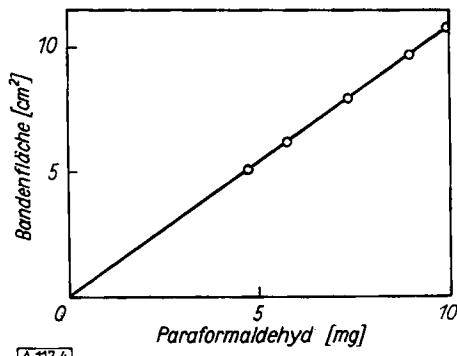


Abb. 4. Abhängigkeit der Fläche der Formaldehyd-Bande von der eingewogenen Menge des Paraformaldehyds bei der thermischen Zersetzung bei 190°C . Trennsäulen: Di-n-decylphthalat auf Sterchamol (2 m) + Siliconöl auf Sterchamol (2 m); Säulen-Temperatur: 150°C ; Trägergas: Helium (2 atm; 20 ml/min); Empfindlichkeit: 64

bei 150°C in der geschilderten Weise behandelt. Neben monomerem Formaldehyd (Bande 1) bildet sich auch noch etwas Trioxan (Bande 3) und Dioxolan (Bande 2). Da man praktisch wasserfrei arbeitet, entsteht das bei einer Hydrolyse zu erwartende Äthylenglykol nicht.

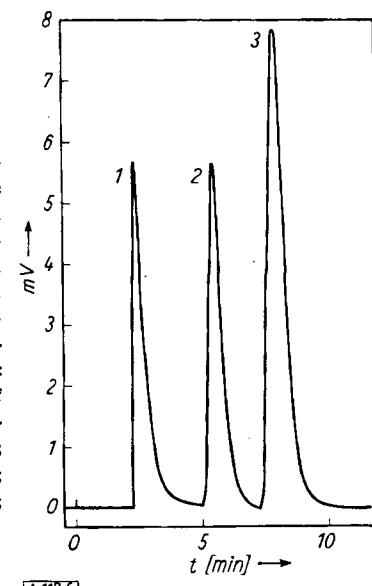


Abb. 5.
Gaschromatographische Analyse eines Copolymeren aus Trioxan und Glykolformal nach der Acidolyse mit Phosphorsäure bei 150°C . Bande 1: Formaldehyd (Empfindlichkeit 64); Bande 2: Glykolformal (Empfindlichkeit 4); Bande 3: Trioxan (Empfindlichkeit 4). Trennsäulen: Di-n-decylphthalat auf Sterchamol (2 m) + Siliconöl auf Sterchamol (2 m); Säulentemperatur 150°C ; Trägergas: Helium (2 atm); 20 ml/min)

Unter Zuhilfenahme der nach der Ampullen-technik gewonnenen Eichkurve für Formaldehyd (Abb. 4) und der durch Injektion einer methanolischen Lösung von Trioxan bzw. Dioxolan erhaltenen Eichkurven läßt sich aus dem Gaschromatogramm in Abb. 5 die Zusammensetzung des Copolymeren ermitteln. Über diese Untersuchungen sowie über kinetische Messungen mittels der Gaschromatographie soll an anderer Stelle berichtet werden.

Zusammenfassung

Mit der Ampullen-technik kann man die Gaschromatographie zur Untersuchung von hochsiedenden Flüssigkeiten oder Festsubstanzen heranziehen. Gegenüber bisher bekannten Verfahren¹⁻⁶ bietet diese Methode folgende Vorteile:

1. Die Substanz kann sehr genau in die Ampulle eingegeben und eventuell nicht Zersetzes wieder zurückgewonnen werden, so daß quantitative Untersuchungen leicht möglich sind.

2. Die Zersetzung der Substanz muß nicht momentan erfolgen; man braucht also z. B. bei der Pyrolyse keine allzu hohen Temperaturen anzuwenden, sondern kann unter schonenden Bedingungen die Reaktionszeit verlängern.

3. Da man zusammen mit der zu untersuchenden Substanz noch beliebige andere Stoffe wie Fremdgase, Säuren, Basen, Katalysatoren usw. in die Ampulle einbringen kann, eignet sich diese Technik sowohl zum Studium von Pyrolyse- oder von Oxydationsprozessen als auch für katalytische

oder hydrolytische Untersuchungen (Reaktionsgas-chromatographie⁹).

Dr. F. Schmidt und Dr. G. Stöcklin, Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz, sei für wertvolle Ratschläge auch an dieser Stelle vielmals gedankt. Der Firma Degussa, Frankfurt a.M., danken wir für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 1. Dezember 1960 [A 117]

⁹) F. Drawert, R. Felgenhauer u. G. Kupfer, Angew. Chem. 72, 555 [1960].

Zuschriften

Thiopyrylium-perchlorat

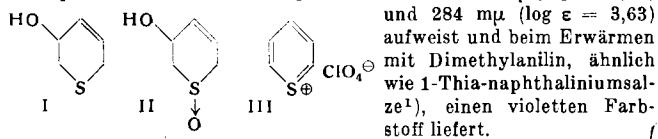
Thia-Aromaten III¹⁾

Von Prof. Dr. A. LÜTTRINGHAUS
und Dr. N. ENGELHARD

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Hermann Staudinger zum 80. Geburtstag

Auf bereits ausgearbeiteten Wegen¹⁾ konnten wir Salze des einfachen Thiopyryliums darstellen: Das schon früher²⁾ aus 1-Thia-cyclohexan-dion(3,5) (I) ($K_{p,1,5}$ 75–77 °C) lieferte mit 1 Aquiv. Phthalmonopersäure als Hauptprodukt Sulfoxid II; das Rohprodukt ging in 95-proz. Schwefelsäure bei 25 °C in das gewünschte Thiopyryliumsalz über, das als Reineckat oder Perchlorat (III) kristallin abscheidbar war. Als zweiten Weg fanden wir die Einwirkung von Tritylperchlorat³⁾ unmittelbar auf I in heißem Eisessig; sie lieferte unter Dehydrierung und Dehydratisierung – neben Polymeren – direkt III als farbloses, unschmelzbares Salz, das beim Erhitzen auf dem Spatel explosionsartig verpufft, in wässriger 1-proz. Perchlorsäure Absorptionsmaxima bei 245 $\mu\mu$ ($\log \epsilon = 3,83$)



und 284 $\mu\mu$ ($\log \epsilon = 3,63$) aufweist und beim Erwärmen mit Dimethylanilin, ähnlich wie 1-Thia-naphthaliniumsalze¹⁾, einen violetten Farbstoff liefert.

R. Pettit, der vom Thiophen aus durch Ringerweiterung III und eine Reihe anderer Salze erstmalig darstellte⁴⁾, hatte uns eine Probe des orangefarbenen Jodids überlassen; das daraus gewonnene farblose Perchlorat (III) besaß das gleiche Absorptionspektrum wie unser Perchlorat. Hinzu kommt wahrscheinlich als vierter Synthese-Weg die Umsetzung des Klagesschen Pyryliumperchlorates⁵⁾ mit Na_2S in Methanol unter nachfolgendem Ansäuern mit Perchlorsäure; W. Schmidt²⁾ hat derart, wie die von ihm angegebenen Absorptionsmaxima um 244 und 288 $\mu\mu$ ausweisen, offenbar III bereits in Lösung bekommen. R. Pettit hat darauf hingewiesen, daß III wie die anderen Salze bzw. farbigen charge transfer-Komplexe vom Typ des Jodids wesentlich hydrolysenbeständiger sind als das Klagessche O-Analogon. Es erscheint besonders bemerkenswert im Hinblick auf die Abschwächung 1. des aromatischen Charakters beim Übergang vom Benzol zum Naphthalin, 2. des Phenoleharakters vom Phenol zu den Naphtholen hin, daß die 1- und 2-Thia-naphthaliniumsalze¹⁾ auch hydrolysenempfindlicher sind als das einkernige III.

Eingegangen am 28. Februar 1961 [Z 59]

¹⁾ II. Mitteilung: A. Lüttringhaus u. N. Engelhard, Chem. Ber. 93, 1525 [1960]; vgl. auch Naturwissenschaften 44, 584 [1957]; N. Engelhard, Dissertation, Univ. Freiburg/Br. 1959 sowie W. Bonthrone u. D. H. Reid, Chem. and Ind. 1960, 1192. – ²⁾ W. Schmidt, Diplomarbeit Univ. Freiburg/Br. 1957. – ³⁾ H. J. Dauben, F. A. Gadecki, K. M. Harmon u. D. L. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 79, 4557 [1957]. – ⁴⁾ R. Pettit, Tetrahedron Letters 1960, Nr. 23 (Okt.) 11 [1960]. – ⁵⁾ F. Klagel u. H. Träger, Chem. Ber. 86, 1327 [1953].

Einstufige Synthese für 1-Thia-naphthaliniumsalze

Thia-Aromaten IV¹⁾

Von Dr. N. ENGELHARD und cand. chem. A. KOLB

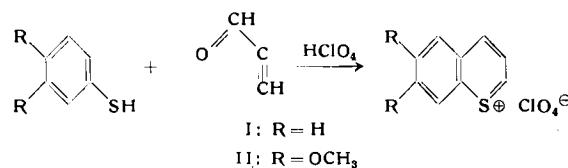
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Hermann Staudinger zum 80. Geburtstag

Bisherige Wege²⁾ zu den unsubstituierten 1- und 2-Thia-naphthaliniumsalzen gingen vom fertigen bicyclischen Ringgerüst aus, das über mehrere Stufen dargestellt werden mußte. Wir haben einen einstufigen Weg gefunden: Man mischt im Molverhältnis 1:1

Thiophenol oder passende Derivate, z. B. 3,4-Dimethoxy-thiophenol mit Propargylaldehyd (exotherme Reaktion). Man läßt die Temperatur zunächst nicht über 40 °C kommen, erwärmt nach Abklingen kurz auf 60–65 °C, kühl auf –10 °C, fügt in einem Guß unter Rühren 70-proz. Perchlorsäure im Überschuß und nach einigen Minuten das gleiche Volumen Eisessig zu. Durch Äther-Fällung und Umfällen aus Eisessig mit Äther erhält man direkt das 1-Thia-naphthaliniumperchlorat (I) bzw. das 6,7-Dimethoxy-Derivat (II). Es ist in allen Eigenschaften identisch mit früher²⁾ dargestellten Präparaten.

Wir sind damit beschäftigt, diesen Aufbauprinzip auch auf höhere Acetylen-aldehyde bzw. auf Äthynyl-ketone zu übertragen, wodurch auch im Heterocyclus an C₂ und C₄ substituierte Derivate zugänglich würden; zugleich soll so ermittelt werden, ob der Ringschluß über ein β -Aryl-thioacrolein oder über ein Äthynyl-halbmercaptopal verläuft.



Eingegangen am 28. Februar 1961 [Z 60]

¹⁾ III. Mitteilung: A. Lüttringhaus u. N. Engelhard, vorstehend. – ²⁾ Literatur siehe vorstehende Mitteilung, Fußnote¹⁾.

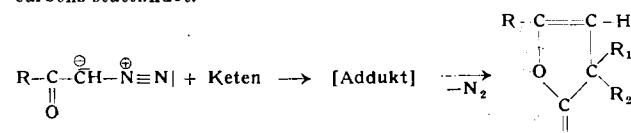
β - γ -Butenolide aus Diazoketonen und Ketenen

Von Prof. Dr. W. RIED
und cand. chem. H. MENGLER^{*)}

Organisch-Chemisches Institut der Universität
Frankfurt/M.

Während o-Chinondiazide mit Ketenen stickstoff-haltige, kristallisierte Addukte im Verhältnis 1:2 bilden¹⁾, setzen sich Diazoketone bereits bei Raumtemperatur unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung zu stickstoff-freien, kristallisierten Verbindungen um, für die die Konstitution von β - γ -Butenoliden gesichert werden konnte.

Wir nehmen an, daß durch Einwirkung eines Ketens auf ein Diazoketon eine sehr kurzelebigie Additionsverbindung entsteht, die sich unter Stickstoff-Abspaltung zum β - γ -ungesättigten Lacton stabilisiert, noch bevor eine Wolffsche Umlagerung des Ketocarbens stattfindet.



Die β - γ -Butenolid-Struktur wurde bewiesen einmal durch die IR-Spektren und beim 4-Hydroxy-2,2,4-triphenyl-3-butensäure-lacton außerdem durch Vergleichsreaktionen mit dem von Japp und Klingemann²⁾ auf anderem Wege erhaltenen Produkt. Eine weitere Bestätigung gab der Vergleich des 4-Hydroxy-4-phenyl-3-butensäure-lactons mit dem von Fittig und Ginsberg³⁾ nach anderer Methode dargestellten Lacton.

Folgende β - γ -Butenolide wurden in guter Ausbeute erhalten: 4-Hydroxy-4-phenyl-3-butensäure-lacton³⁾, 4-Hydroxy-2,2,4-triphenyl-3-butensäure-lacton²⁾, 4-Hydroxy-2,2-diphenyl-4-[4-meth-