

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

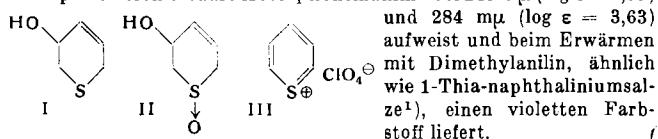
Thia-Aromaten III¹⁾

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 $\mu\mu$ ($\log \epsilon = 3,83$)



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

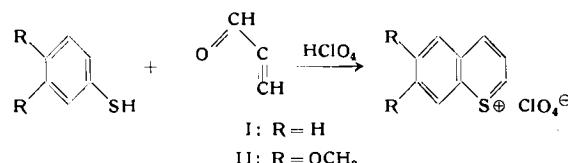
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

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 Aufbaupfad 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⁾.

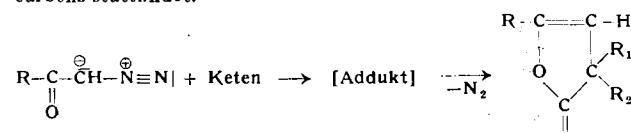
β - γ -Butenolide aus Diazoketonen und Ketenen

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 Ketons 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-

oxy-phenyl]-3-butensäure-lacton, 4-Hydroxy-2,2-diphenyl-4-[4-nitro-phenyl]-3-butensäure-lacton, 2-Oxo-3,3-diphenyl-2,3-dihydro-[inden-1',2'; 5,4-furan], p-Phenylen-bis-[4-hydroxy-2,2-diphenyl-3-butensäure-lacton].

K. B. Wiberg und Th. Hutton⁴⁾ isolierten bei der Photolyse von Diazoketonen in zwei Fällen β , γ -Butenolide; die aus der Wolff-Umlagerung hervorgehenden Ketene vereinigten sich dabei mit den Diazoketonen im Sinne obiger Gleichung.

Eingegangen am 14. Dezember 1960. [Z 53]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

*) Teil der Diplomarbeit H. Mengler, Frankfurt a.M. 1961. — ¹⁾ W. Ried u. R. Dietrich, Naturwissenschaften 47, 445 [1960]. — ²⁾ F. R. Japp u. F. Klingemann, J. chem. Soc. [London] 57, 677 [1890]. — ³⁾ R. Fittig u. M. Ginsberg, Liebigs Ann. Chem. 299, 17 [1898]. — ⁴⁾ K. B. Wiberg u. Th. Hutton, J. Amer. chem. Soc. 76, 5367 [1954].

Fraktionierung von Fichtenholz-Hemicellulosen

Von Prof. Dr.-Ing. G. JAYME
und Dipl.-Chem. K. KRINGSTAD

Institut für Cellulosechemie mit Holzforschungsstelle
der T. H. Darmstadt

Polysaccharide wurden als Modellsubstanzen in alkalischer Lösung auf Fällbarkeit durch die alkalische Lösung eines Eisen-Weinsäure-Natrium-Komplexes^{1,2)} geprüft. Im Rahmen der Alkalifällbarkeit, jedoch unabhängig vom DP-Wert, ließen sich Polysaccharide, die vornehmlich aus D-Mannose oder D-Xylose (Ausnahme Fichtenxylan) aufgebaut sind, leicht fällen, während D-glucose-reiche (sowie wahrscheinlich D-galaktose-reiche) Polysaccharide überraschenderweise schwer oder überhaupt nicht fällbar waren.

Um die Anwendbarkeit dieser selektiven Fällungseigenschaften des Eisen-Weinsäure-Natrium-Komplexes zu prüfen, wurde eine alkalische Lösung von Fichtenholz-Hemicellulosen fraktioniert gefällt. Die Ergebnisse zeigten, daß in den Hemicellulosen im Gegensatz zu früheren Behauptungen kein homopolymeres Mannan vorhanden ist. Es gelang dagegen, ein komplexes einheitliches Polysaccharid, das Mannose und Glucose im stöchiometrischen Verhältnis 3:1 enthält und daneben noch etwa 5 % Galaktose, zu isolieren; in ihm liegt mithin die Zusammensetzung Mannose:Glucose:Galaktose = 15:5:1 vor. (Mindestausbeute, auf Holz bezogen, 5,5%). Die Fraktionierungsergebnisse deuteten ferner auf die mögliche Existenz eines Mannoglykan hin, das in kleineren Mengen (mindestens 1,3%) vorliegt. Kurzkettige Rein-Celluloseketten (Glukan) konnten im alkalischen Extrakt der Fichtenholz-Holocellulose nicht gefunden werden. Das Glukan, das in Sulfatzellulose vorhanden ist, muß demzufolge in Übereinstimmung mit Wilson³⁾ als Sekundärprodukt angesehen werden. Fichtenxylan war im Gegensatz zu Stroh- und Pappelxylan nicht fällbar, was auf die unterschiedliche Natur dieser Xylan-Typen hindeutet.

Ein alkalischer Extrakt aus Pappelholz-Holocellulose war trotz der Eisen-Weinsäure-Natrium-Komplex-Fällbarkeit des darin enthaltenen Glukomannans und des überwiegenden Xylans doch weitgehend in reine Fraktionen zerlegbar. Das Verhältnis von Mannose zu Glucose in dem Pappel-glukomann betrug nicht wie bei Fichtenglykoman 3:1, sondern 3:2. Es enthielt keine Galaktose.

Eingegangen am 20. Februar 1961 [Z 52]

¹⁾ G. Jayme u. W. Verburg, Reyon, Zellwolle u. a. Chem. Faser 32, 193 [1954]. — ²⁾ G. Jayme u. D. Brüning, Naturwissenschaften 45, 39 [1958]. — ³⁾ K. Wilson, E. Ringström u. I. Hedlund, Svensk Pappers-tidning 55, 31 [1952].

Raman-spektroskopische Untersuchungen an Hydrazin und Phenylhydrazin

Von Prof. Dr. G.-M. SCHWAB, cand. phys. K. KOLLER
und Dr. K. LORENZEN

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Es wurden die Raman-Spektren von Hydrazin und Phenylhydrazin sowie deren Mischungen mit Methanol aufgenommen. Die maximalen Linienverschiebungen betrugen für Hydrazin¹⁾

ν_{os}	876 cm ⁻¹	+	28 cm ⁻¹	25 Mol-% Hydrazin
ν_{1s}	3190 cm ⁻¹	+	25 cm ⁻¹	5 Mol-% Hydrazin
ν_{2a}	3263 cm ⁻¹	+	32 cm ⁻¹	5 Mol-% Hydrazin
ν_{2s}	3332 cm ⁻¹	+	15 cm ⁻¹	5 Mol-% Hydrazin

für Phenylhydrazin

ν_j	823 cm ⁻¹	+	21 cm ⁻¹	5 Mol-% Phenylhydrazin
ν_{2a}	3257 cm ⁻¹	+	23 cm ⁻¹	1 Mol-% Phenylhydrazin

für Methanol²⁾

$\nu_{\pi(CH)}$	2835 cm ⁻¹	—	10 cm ⁻¹	25 Mol-% Methanol in Hydrazin
$\nu_{\pi(CH)}$	2944 cm ⁻¹	—	10 cm ⁻¹	25 Mol-% Methanol in Hydrazin
$\nu_{\pi(OH)}$	3420 cm ⁻¹	—	120 cm ⁻¹	90 Mol-% Methanol in Hydrazin
$\nu_{\pi(OH)}$	3420 cm ⁻¹	—	200 cm ⁻¹	90 Mol-% Methanol in Phenylhydrazin

Die Zunahme der (NH)-Frequenzen und die Abnahme der (OH)-Frequenzen läßt sich durch den Übergang von der Assoziation zur Solvatation erklären. Da dem nichtassoziierten Zustand die höhere Frequenz, dem assoziierten Zustand die niedrigere Frequenz entspricht, nimmt die Stärke der zwischenmolekularen Bindung in der Reihenfolge Hydrazin/Hydrazin > Hydrazin/Methanol > Methanol/Methanol ab. Die Brückenergie im Hydrazin-Methanol-Gemisch ist um etwa 3 kcal/Mol größer (siehe²⁾) als die Assoziationsenergie des Methanols (4,7 kcal/Mol)³⁾.

Die Raman-Linie des Phenylhydrazins bei 566 cm⁻¹ läßt sich nicht in das Frequenzschema einfacher substituierter Benzole einordnen. Es dürfte sich hier um die (NN)-Frequenz handeln. Diese liegt beim Hydrazin bei 878 cm⁻¹ und sollte beim Phenylhydrazin bei 671 cm⁻¹ liegen. Die Erniedrigung auf 566 cm⁻¹ ergibt für die (NN)-Bindung im Phenylhydrazin eine Kraftkonstante von 2,5 dyn·cm⁻¹ gegenüber 3,6 dyn·cm⁻¹ beim Hydrazin. Die mittlere Bindungsenergie der (NN)-Bindung des Phenylhydrazins berechnet sich mit diesem Wert zu

$$E_{(NN)} (C_6H_5NHNH_2) = 48 \text{ kcal/Mol}$$

über die Meckesche³⁾ Arbeitsgröße $K = \frac{1}{2} f r^2$ und die Allen-Longair-Beziehung⁴⁾ $r^2 = C^3 f^2$ zu $E_{(NN)} = E_{(NN)Ph} = E_{(NN)Hy} \cdot (f_{Ph}/f_{Hy})^{1/3} = 48 \text{ kcal/Mol}$ ($f = \text{Kraftkonstante}$, $r = \text{Atomabstand}$, $C = \text{Konstante}$). Aus der Verbrennungswärme errechnet sich

$$E_{(NN)} (C_6H_5NHNH_2) = 47,8 \text{ kcal/Mol}^5).$$

Eingegangen am 11. Januar 1961 [Z 54]

*) Zuordnung der Schwingungen nach W. Fresenius u. I. Karweil, Z. physik. Chem. Abt. B 44, 1 [1939]. — ²⁾ Zuordnung der Schwingungen nach K. W. F. Kohlrausch: Handbuch und Jahrbuch der chemischen Physik 9/VI, Akad. Verlagsges., Leipzig 1943. — ³⁾ R. Mecke, Leipziger Vorträge 1931, S. 282; S. Hirzel, Leipzig. — ⁴⁾ H. S. Allen u. A. K. Longair, Philos. Mag. 19, 1032 [1935]. — ⁵⁾ L. G. Cole u. E. C. Gilbert, J. Amer. chem. Soc. 73, 5423 [1951].

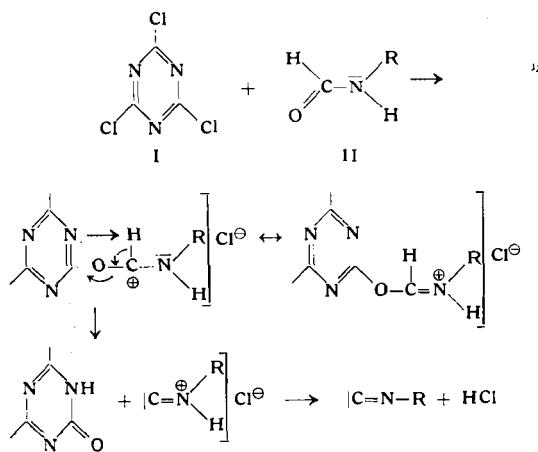
Neue Synthese von Isonitrilen

Von Dr. R. WITTMANN

Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

Eine Arbeit von H. Gold¹⁾ über die Reaktion von Cyanurchlorid mit Dimethylformamid veranlaßt uns, eine Reaktion von Cyanurchlorid (I) (2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin) mit mono-substituierten Formamiden (II) mitzuteilen. Aus I und II erhält man unter HCl-Abspaltung in guten Ausbeuten Isonitrile. Das Cyanurchlorid spielt hierbei die Rolle eines Säurechlorides wie das Phosphoroxychlorid bei der Isonitril-Darstellung nach Ugi und Meyer²⁾.

Als Reaktionsweg kann formuliert werden:



Zu der 1 Mol enthaltenden Lösung des N-monosubstituierten Formamids in Aceton gibt man 3 Mol Pottasche und tropft unter gutem Rühren 1 Mol Cyanurchlorid, in Aceton gelöst, langsam bei Raumtemperatur zu. Nach 4 h wird mit Wasser versetzt und mit reichlich Äther ausgeschüttelt. Zur Äther-Phase gibt man etwas Pyridin und extrahiert nochmals mit Wasser. Nach Trocknen der Ätherphase mit Natriumsulfat wird fraktioniert destilliert.