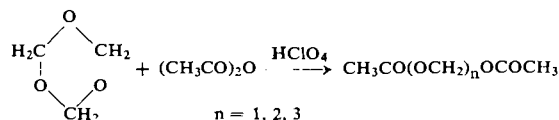


Niedermolekulare Polyoxymethylen-diacetate aus Trioxan

Von Ing. CSc. J. Tomiška und Ing. E. Spousta

Forschungsinstitut für Makromolekulare Chemie,
Brünn/Tschechoslowakei

Wir haben festgestellt, daß Mono-, Di- und Tri-oxymethylen-diacetate (I, II, III) glatt und fast quantitativ durch Spaltung des Trioxans in Essigsäureanhydrid-Lösung bei Gegenwart von starken Mineralsäuren, besonders Perchlorsäure, entstehen:



Man erhitzt z. B. 1 Mol Essigsäureanhydrid und 0,2 cm³ 60-proz. Perchlorsäure auf 60 °C und setzt innerhalb 10 min 0,22 Mol Trioxan dazu (lebhaft exotherme Reaktion). Der Anhydridüberschuß wird nachher durch Eingießen des Reaktionsansatzes in eine Wassersuspension von Natriumbicarbonat neutralisiert. Dann extrahiert man mit Äther und erhält nach Eindampfen 62 g eines öligen, gelblichen Produktes. Der Anhydridgehalt (Verseifungszahl berechnet als Essigsäureanhydridgehalt nach *Staudinger* [1]) beträgt 69,7 %, was genau einem äquimolaren Gemisch von I und II entspricht (theor. 69,4 %); Ausbeute 94 %. Die Trennung der Produkte gelingt glatt durch fraktionierte Destillation unter Atmosphärendruck. Die Konstanten der so erhaltenen I und II stimmen mit denen von *Staudinger* [1,2] überein. Das Verfahren ist in weiten Temperatur- und Konzentrationsgrenzen variabel, wobei die Zusammensetzung des Produktes unverändert bleibt.

Unterhalb -20 °C entsteht neben I und II auch III (theor. Anhydridgehalt 53,12 %). Bei 65 °C bildet III schon 80 % des Reaktionsproduktes. Die Auftrennung gelang in der bereits beschriebenen Weise.

An Stelle von Essigsäureanhydrid können entspr. auch andere Anhydride, z. B. Buttersäure- oder Benzoesäureanhydrid verwendet werden.

Vermutlich handelt es sich bei der Reaktion um eine kationische Spaltung des Trioxanringes, die mit der Acetylierung der Spaltprodukte verbunden ist.

Eingegangen am 26. Januar 1962 [Z 220]

[1] *H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta* 8, 41 (1925).

[2] *H. Staudinger, R. Singer, H. Johner, M. Lüthy, W. Kern, D. Russidis u. O. Schweitzer, Liebigs Ann. Chem.* 474, 145 (1929).

Überführung von Dienen in Azine, Pyrazole und Pyrazoline mit Natriumhydrazid und Hydrazin

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Ing. Horst Müller und Dipl.-Ing. Ch. Kosel

Institut für Organische Chemie der T.H. Darmstadt

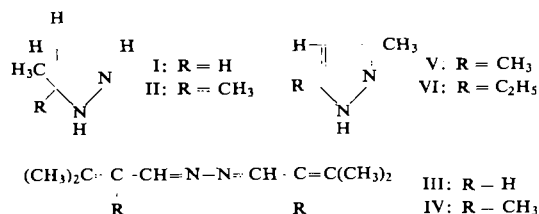
Butadien-(1,3), dessen 2-Methyl- und 2,3-Dimethyl-Derivat sowie Pentadien-(1,3) reagieren in Äther bei Gegenwart von Hydrazin schon unterhalb 20 °C mit Natriumhydrazid [1] unter stürmischer Ammoniak-Entwicklung. Zur entspr. Umsetzung mit Hexadien-(2,4) muß dagegen auf 50–60 °C erhitzt werden. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische erhält man die in Tabelle I aufgeführten Verbindungen. Die Pyrazolin-, Azin- bzw. Pyrazol-Struktur der Basen I–VI läßt erkennen, daß bei der gleichzeitigen Einwirkung von Na-

triumhydrazid und Hydrazin auf die untersuchten Diene nach der Hydrazid-Addition stets Dehydrierungsreaktionen erfolgen. Lediglich das beim Versuch mit Butadien-(1,3) [2] neben dem Pyrazolin I gewonnene N,N-Dicrotyl-hydrazin stellt ein nicht-dehydriertes Additionsprodukt dar.

Diene	Reaktionsprodukte	Ausb. %
Butadien-(1,3) [2]	N,N-Dicrotyl-hydrazin	32
	neben	
	5-Methyl-Δ ² -pyrazolin [3] (I)	25
2-Methyl-butadien-(1,3)	5,5'-Dimethyl-Δ ² -pyrazolin (II; Kp ₁₅ 42–43 °C)	15
	neben	
	β,β'-Dimethyl-crotonaldazin (III; Fp 108 °C)	63
2,3-Dimethyl-butadien-(1,3)	α,β,α',β'-Tetramethyl-crotonaldazin (IV; Fp 110 °C)	70
Pentadien-(1,3)	3,5-Dimethyl-pyrazol [3] (V)	54
Hexadien-(2,4)	3-Methyl-5-äthyl-pyrazol (VI; Kp _{0,2} 79–80 °C)	53

Tabelle 1

II bis IV sowie VI sind anscheinend noch nicht beschrieben. Die Struktur von VI wurde durch Synthese aus Hydrazin und Hexandion-(2,4) bewiesen; die Konstitution der Basen II–IV ergibt sich aus Abbaureaktionen und den Spektren.



Eingegangen am 23. Februar 1962 [Z 223]

[1] Auf die Explosionsgefahr beim Arbeiten mit Natriumhydrazid sei hingewiesen.

[2] Bei der Umsetzung mit Natriumhydrazid bei Abwesenheit von Hydrazin entsteht ausschließlich das Diadditionsprodukt N,N-Dicrotyl-hydrazin. Vgl. *Angew. Chem.* 73, 540 (1961).

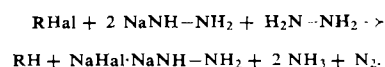
[3] *J. prakt. Chem.* 52, 45 (1895).

Reduktive Enthalogenerungen mit Natriumhydrazid und Hydrazin

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Ing. H. Henkler und cand. Ing. H. Zengel

Institut für Organische Chemie der T.H. Darmstadt

Im Gegensatz zu den Mono-halogenbenzolen [1] reagieren die in Tabelle 1 angeführten aromatischen Halogenide mit Natriumhydrazid in Gegenwart von Hydrazin in beträchtlichem Maße oder gänzlich unter Austausch des Halogens gegen Wasserstoff. Die Enthalogenerungsreaktionen, die in Äther oder Benzol gewöhnlich schon unterhalb Raumtemperatur rasch ablaufen, vollziehen sich nach der Bruttogleichung



Die reduktive Enthalogenerung ist somit an der Gasentwicklung verfolgbar. Natriumhydrazid ist im Überschuß zu