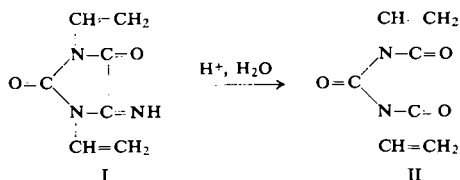
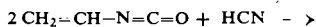


weisend für I ist außerdem die Hydrolyse mit verd. wäßrigen Säuren, wobei nahezu quantitativ Divinylparabansäure (II) entsteht (Fp 116–117 °C nach Sublimation; $\lambda_{\max} = 308-310 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 2,75$), $247 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,80$), $214-215 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,39$)).



Eingegangen am 2. März 1962 [Z 227]

[*] Kurze Originalmitteilung, die andernorts nicht mehr veröffentlicht wird.

[1] R. Hart, Bull. Soc. chim. belges 65, 291 (1956).

[2] S. Petersen, Liebigs Ann. Chem. 562, 205 ff. (1949); W. Dieckmann u. H. Kämmerer, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 2977 (1905); 40, 3737 (1907).

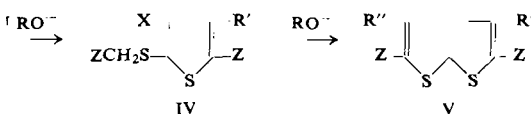
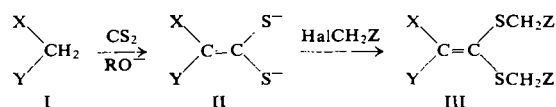
[3] Weitere UV-Spektren von N-Vinylverbindungen siehe R. C. Schulz u. H. Hartmann, Mh. Chemie 92, 303 (1961).

Neue Thiophene und Thieno[2.3-b]thiophene

Von Doz. Dr. R. Gompper und cand. chem. E. Kutter

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der T.H. Stuttgart

Die aus methylen-aktiven Verbindungen (I) und Schwefelkohlenstoff über die Salze (II) von Dithiocarbonsäuren mit Halogenessigsäurederivaten zugänglichen Ketenmercaptale (III) lassen sich [1,2] leicht in Amino- und Hydroxy-thiophene (IV) umwandeln. Es ist uns nun gelungen, aus IV oder auch direkt aus I ohne Isolierung von II, III und IV die Thieno[2.3-b]thiophene V in guten Ausbeuten herzustellen.

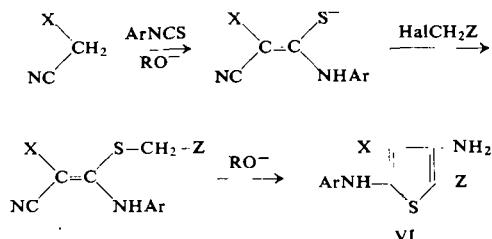


X	Y	R'	R''	
a: CN	CN	NH ₂	NH ₂	Z = CN CO ₂ R CONH ₂
b: CO ₂ R	CN	NH ₂	OH	
c: CO ₂ R	CO ₂ R	OH	OH	
d: CONH ₂	CN	NH ₂	—	
e: C ₆ H ₅	CN	NH ₂	—	

Mit der Synthese des Dihydroxy-thieno[2.3-b]-thiophens Vc ist zugleich der Nachweis erbracht, daß die aus Malonester durch einseitige Cyclisierung gewonnene Verbindung das Hydroxy-thiophen IVc darstellt und nicht das 2-(Dicarbäthoxy-methylen)-4-carbäthoxy-5-keto-1.3-dithia-cyclohexan[3]. Die Amino-thiophene IV und die Amino-thieno[2.3-b]-thiophene V verhalten sich wie aromatische Amine; sie lassen sich z. B. diazotieren, selbstverständlich auch acylieren und mit Aldehyden kondensieren. Obwohl Va formal mit dem 1.8-Diamino-naphthalin vergleichbar ist, bestehen wegen der abweichenden Bindungswinkel doch Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit. Beim Erhitzen mit Orthoameisensäure-ester entsteht z. B. aus Va das N,N'-Bis-äthoxymethylen-Derivat.

Mit Schwefelsäure läßt sich Vc in das 3.4-Dihydroxy-thieno[2.3-b]thiophen (Vc: Z = H) überführen, das, nach dem IR-Spektrum zu schließen, überwiegend in der Diketoform vorliegt und ähnliche Reaktionen wie das 3-Hydroxy-thiophen zeigt.

Setzt man in die Reaktionsfolge I → IV statt Schwefelkohlenstoff Senföle ein, so erhält man die 2.4-Diamino-thiophene VI in guten Ausbeuten:



Eingegangen am 5. März 1962 [Z 226]

[1] Angew. Chem. 73, 537 (1961).

[2] W. Töpfl, Dissertation T.H. Stuttgart 1961.

[3] Brit. Pat. 597446 (1948); C. A. 42, 4604 (1948).

Säurekatalysierte Fragmentierung von Norcaradien-per-carbonsäure-tert.-butylester

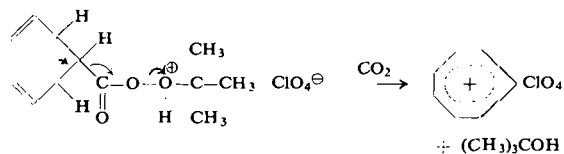
Ein neuartiger Peresterzerfall

Von Dr. C. Rüchardt und cand. chem. H. Schwarzer

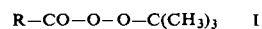
Institut für Organische Chemie der Universität München

Versetzt man eine Lösung von Norcaradien-per-carbonsäure-tert.-butylester bei -30°C mit 2 Mol-Äquivalent 70-proz. Perchlorsäure, so entwickelt sich 67 % CO₂. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -30°C hinterbleiben beim Aufnehmen in Essigester 60 % kristallines Tropylium-perchlorat, das durch den Explosionspunkt bei 280°C , durch die charakteristische Fällungsreaktion mit Natrium-tetraphenylborat und das IR-Spektrum [1] charakterisiert wurde. In der Mutterlauge lassen sich gaschromatographisch 33 % tert.-Butanol nachweisen.

Die Ergebnisse werden am besten durch eine elektrophile Fragmentierung [2] des Peresters gedeutet. Ähnliche Fragmentierungen unter Bildung von Tropyliumsalzen hat K. Conrow [1] beschrieben.



Während Zerfallsreaktionen von Perestern I unter radikalischer [3] oder ionischer [4] Spaltung der Peroxybindung, sowie unter gleichzeitiger radikalischer Spaltung der Peroxy- und der R-CO-Bindung [5] bekannt sind, handelt es sich hier um das erste Beispiel einer ionischen Perester-Fragmentierung. Ob die Reaktion auch bei anderen Perestern möglich ist, wird bearbeitet, ebenso die Umsetzung von Perestern, deren Rest R als Carbonium- oder Carbanion aromatischen Charakter besitzt.



Die Darstellung des Norcaradien-per-carbonsäure-tert.-butylesters (Fp -5 bis -8°C , Zers.; CO-Bande bei 1765 cm^{-1} [6]) geschah aus dem Säurechlorid und tert.-Butylhydroperoxyd mit stöchiometrischen Mengen Pyridin in Petroläther bei -50°C , die Reinigung durch Chromatographie an neutralem