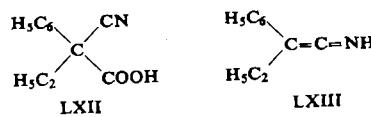


Die Salze des optisch aktiven Phenyl-äthylmalonsäurehalbnitrils LXII zeigen nach Cram [135] hinsichtlich des Antipodenverhältnisses ihrer Decarboxylierungsprodukte Resultate, die einen Vergleich mit dem früher diskutierten (Abschnitt 7) S_E1-Mechanismus nahelegen, nämlich vorwiegend Retention in tert. Butanol (beim Kalium- und Lithiumsalz aber Racemisierung), in Glykol dagegen Inversion, deren Grad nicht nennenswert vom Kation abhängt. Für den stereospezifischen Anteil der Reaktionen wurde daher postuliert, daß im ersten Falle die Spaltung vom internen Ionenpaar, im zweiten dagegen vom solvensgetrennten Ionenpaar (s. S. 459) ausgeht. Die beobachteten Effekte sind gering, da das durch eine Phenyl- und eine CN-Gruppe stabilisierte inter-

[135] D. J. Cram u. P. Haberfield, J. Amer. chem. Soc. 83, 2354, 2363 (1961).

mediäre Anion langlebig genug ist, um sich zu einem beträchtlichen Teil mit einer symmetrischen Solvathülle zu umgeben und damit racemisches Endprodukt zu liefern. Weniger aktivierte Moleküle benötigen schärfere



Reaktionsbedingungen, bei denen das Decarboxylierungsprodukt konfigurativ instabil ist [135]. Möglicherweise ist aber auch ein dem Enol LVIII entsprechendes Zwischenprodukt LXIII für die Racemisierung verantwortlich.

Ein eingegangen am 5. Januar 1962 [A 191]

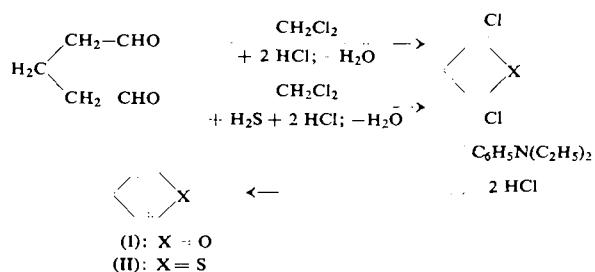
ZUSCHRIFTEN

γ -Pyran und γ -Thiopyran

Von Dr. J. Strating, cand. chem. J. H. Keijer, cand. chem. E. Molenaar und Dr. L. Brandsma

Organisch Chemisch Laboratorium der Rijks-Universiteit, Groningen, Holland

Die bisher unbekannten heterocyclischen Grundsubstanzen γ -Pyran (I) und γ -Thiopyran (II) ließen sich nach [1] aus Glutardialdehyd synthetisieren:



Zur Synthese von (I) wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum erhitzt. Bei 90 °C und 40–15 mm Hg destillierte ein zu 90 % reines Produkt ab (59 g aus 100 g Glutardialdehyd), das bei fraktionierter Destillation unter Normaldruck 15 g reines γ -Pyran ($K_p = 80$ °C, $n_D^{20} = 1,4559$) ergab. An der Luft wird die Verbindung rasch braun. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Äthanol-H₂SO₄ bildet sich schnell das 2,4-Dinitrophenylhydrazone des Glutardialdehyds. UV-Spektrum des reinen γ -Pyrans in Methanol: 222 m μ ($\epsilon = 7035$), 238 m μ ($\epsilon = 5125$); IR-Spektrum: 3170 cm⁻¹ (C—H), 1700 cm⁻¹ (C=C) [2], 1660 cm⁻¹ (C=C), 1280 bis 1260 cm⁻¹ (C—O—C). Rohes γ -Thiopyran destillierte beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 120 °C (60–15 mm Hg). Fraktionierte Vakuumdestillation lieferte mit 20 % Gesamtausbeute die reine Substanz ($K_p = 30$ °C/12 mm Hg, $n_D^{20} = 1,5623$). Sie wird bei Raumtemperatur und Luftpuffert rasch braun. Im festen Zustand ($F_p = -28$ °C) ist sie sehr viel beständiger. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Äthanol-H₂SO₄ reagiert II unter H₂S-Entwicklung langsamer als I zum gleichen Produkt. UV-Spektrum des reinen γ -Thiopyrans in Petroläther: 278 m μ ($\epsilon = 2430$) Schulter bei 236–238 m μ ($\epsilon = 5265$); IR-Spektrum: 3100 cm⁻¹ (C—H), 1640 und 1600 cm⁻¹ (C=C), 750 cm⁻¹ (C=S).

Ein eingegangen am 26. März 1962 [Z 272]

[1] L. Brandsma u. J. F. Arens, Recueil. Trav. chim. Pays-Bas 81, 33 (1961).

[2] R. Gompper u. O. Christman, Chem. Ber. 94, 1784 (1961).

Explosion bei der Oxydation von Mesitylen mit Salpetersäure

Von Dr. H. Wilms und Dr. A. Dorlars

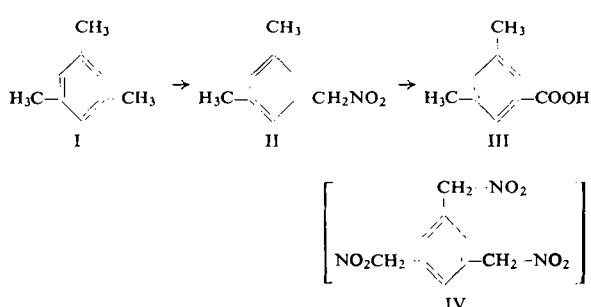
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Die Oxydation des Mesitylens (I) zu 3,5-Dimethyl-benzoesäure (III) durch Kochen mit verd. Salpetersäure ist bekannt [1]. Zur Verkürzung der Reaktionszeit (60 h) sollten 240 g Mesitylen, 1,2 l Wasser und 690 g konz. Salpetersäure in einem 3 l-V2A-Röhrautoklaven (300 °C, 100 atü Betriebsdruck) auf 115 °C erhitzt werden.

Wenige Minuten nach Erreichen von 115 °C und 10 atü Innendruck erfolgte eine heftige Explosion. Der Autoklav wurde der Länge nach aufgerissen und mit den Stahltüren eines Schutzschrankes herausgeschleudert.

Ausgangsstoffe und technische Einrichtungen waren in Ordnung. Andere Alkyaromaten waren vorher häufig unter schärferen Bedingungen ohne Besonderheiten mit Salpetersäure in Autoklaven oxydiert worden. Anschließende Oxydationsversuche mit Mesitylen in einem 0,3 l-Autoklaven verließen bei 115 °C glatt. Je nach den Versuchsbedingungen konnten überwiegend 3,5-Dimethylbenzoësäure oder 3-Methylisophthalsäure oder Trimesinsäure erhalten werden.

Wurden jedoch diese kleineren Versuchsaufsätze nach 2–3 h abgebrochen und aufgearbeitet, so enthielt die Kohlenwasserstoff-Schicht bis zu 30 % α -Nitromesitylen (II). Aus II wird dann – vielleicht über die Hydroxamsäure [2] – die 3,5-Dimethylbenzoësäure (III) gebildet.



Es ist deshalb zu vermuten, daß beim Mesitylen bei Temperaturen wenig über 115 °C, wie sie bei größeren Ansätzen durch die relativ kleinere Wärmeabstrahlung des Autoklaven vorübergehend eintreten können, eine unerwartete Nebenreaktion