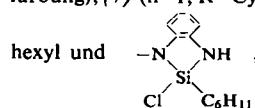
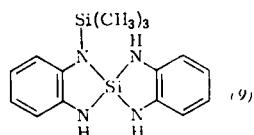


Es wurden u. a. die Verbindungen (5) ( $n=0$ ,  $R=-CH_3$ ,  $Fp = 91-93^\circ C$ ), (6) ( $n=1$ ,  $R=-CH_3$ , Zers. ab  $99^\circ C$  unter Braunfärbung), (7) ( $n=1$ ,  $R=Cyclohexyl$ ) und (8) ( $n=0$ ,  $R = Cyclohexyl$  und ),  $Fp = 187-189^\circ C$  (Zers.) erhalten.

Alle Verbindungen sind sehr hydrolyseempfindlich. Die äußerst instabilen Zwischenverbindungen des Typs (4) konnten noch nicht rein isoliert werden.

Mit  $SiCl_4$  bildet sich die kristalline Spiroverbindung (9) (Zers. ab  $200^\circ C$  unter Braunfärbung).



$C_6H_5SiCl_3$  und  $(C_6H_5)_2SiCl_2$  reagieren nicht mehr unter den Bedingungen, die für die Darstellung der obigen Verbindungen angewandt wurden.

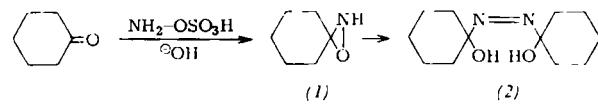
Eingegangen am 2. Januar 1963 [Z 420]

### Ein Halbaminal des Diimids

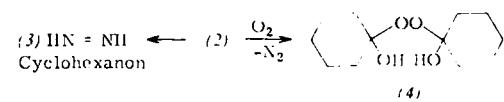
Von Dozent Dr. Ernst Schmitz, Dr. R. Ohme und cand. chem. S. Schramm

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof

Bei der alkalischen Zersetzung von Hydroxylamin-O-sulfonsäure wurde das Auftreten von Diimid nachgewiesen [1]. Setzt man Hydroxylamin-O-sulfonsäure mit Cyclohexanon in alkalischer Lösung bei  $+10^\circ C$  um, so erhält man in 44% Ausbeute eine kristalline Verbindung, die sich als 1,1'-Dihydroxy-azocyclohexan (2) erwies. Als Zwischenstufe der Bildung von (2) tritt Cyclohexanon-isoxim (1) auf.



(2) kann als Halbaminal des Diimids aufgefaßt werden. Es zerfällt schon bei Raumtemperatur schnell in Cyclohexanon, Stickstoff und Hydrazin im Verhältnis 4:1:1. Dieser Zerfall verläuft über Diimid (3): Beim Zerfall in Gegenwart von Chinon wurde Hydrochinon gebildet (Ausb. 49%), Azobenzol wurde zu Hydrazobenzol hydriert (Ausb. 55%, identifiziert als Benzidin) [2].



Bewahrt man (2) unter Luftzutritt bei  $-15^\circ C$  auf, so verschwindet innerhalb einiger Tage der gesamte Stickstoff aus dem Molekül. Man isoliert in ca. 80proz. Ausbeute 1,1'-Dihydroxy-dicyclohexylperoxyd (4),  $Fp$  und Misch- $Fp$  [3] 65 bis  $66^\circ C$ .

Eingegangen am 2. Januar 1963 [Z 424]

[1] Ernst Schmitz u. R. Ohme, Angew. Chem. 73, 807 (1961); R. Appel u. W. Büchner, Angew. Chem. 73, 807 (1961).

[2] Zur Hydrierwirkung des Diimids: S. Hüning, H. R. Müller u. W. Thier, Tetrahedron Letters 1961, 353; E. J. Corey, W. L. Mock u. D. J. Pasto, Tetrahedron Letters 1961, 347; E. E. van Tamelen u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 83, 3725; 3729 (1961).

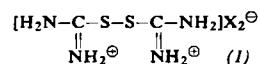
[3] N. A. Milas, S. A. Harris u. P. C. Panagiotakos, J. Amer. chem. Soc. 61, 2431 (1939).

### Über Formimidooester-disulfide

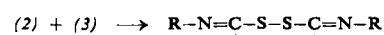
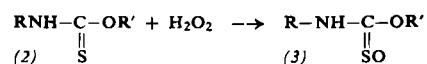
Von Priv.-Doz. Dr. W. Walter und Dipl.-Chem. K.-D. Bode

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

Die durch Oxydation von Thioharnstoff erhältlichen Salze des Formamidindisulfids (1) sind bekannt.



Wir fanden nun, daß N-monosubstituierte Thionurethane (2) mit Wasserstoffperoxyd zu Formimidooester-disulfiden (4) oxydiert werden können. Das bei dieser Reaktion intermediär auftretende Thionurethan-S-oxyd (3) kann chromatographisch mit Eisen(III)-chlorid nachgewiesen werden.



(4a)  $R' = C_2H_5$ ;  $Fp = 98^\circ C$

(4b)  $R' = C_3H_7$ ;  $Fp = 88-90^\circ C$

$R = C_6H_5$

Außer (4a) und (4b) bildeten sich durch oxidative Entschwefelung die entspr. Urethane. Daß auch bei tertiären Thionurethanen ein S-Oxyd als Zwischenstufe auftritt, konnte durch eine bei der Oxydation von N,N-Dimethyl-O-[o-nitrophenyl]thionurethan auftretende rotbraune Färbung mit Eisen(III)-chlorid nachgewiesen werden. Es handelt sich hier um das schon von Billeter vermutete „labile Superoxyd“ [1].

Es ist bemerkenswert, daß die von den N-monosubstituierten Thionurethanen abgeleiteten Disulfide (4) in freier Form stabil sind, während bei den analogen Verbindungen des Thioharnstoffs (1) nur die Salze dargestellt werden können.

Eingegangen am 14. Januar 1963 [Z 429]

[1] O. Billeter, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1853 (1910).

### Über die Einwirkung von Chloramin auf o-substituierte Phenole

Von Prof. Dr. W. Theilacker, Dr. K. Ebke, Dipl.-Chem. L. Seidl und Dipl.-Chem. S. Schwerin

Institut für organische Chemie der TH Hannover

Aus Phenolaten in geschmolzenen Phenolen erhält man mit Chloramin im Falle der 2,6-disubstituierten Phenole farblose, gut kristallisierte, beständige und im Vakuum destillierbare Substanzen [1], die wir auf Grund ihrer Eigenschaften und ihrer Umlagerung durch Mineralsäuren als O-Arylhydroxylamine betrachtet haben. Die daraus mit Mineralsäure entstehenden Produkte sind stickstoff-frei und enthalten zwei Sauerstoffatome mehr; auf Grund ihrer Eigenschaften und des oxydativen Abbaues wurde ihnen die Konstitution von 2-Hydroxy-2,6-dialkyl-cyclohexandionen-(1,3) zugeschrieben [2].

Eingehende Untersuchungen ergaben jetzt, daß die letzteren Verbindungen Derivate des  $\gamma$ -Butyrolactons (z. B. (1)) sind, wie vor allem aus dem Reduktionsprodukt nach Clemmensen, einem dialkylierten  $\gamma$ -Butyrolacton (2) hervorging.

