

Während bei (1) Alkalikonzentrationen über 0,03 N zu einem starken Abfall der Lichtintensität und -menge führen [1,5], erreicht die Lichtmenge bei (2), (3) und (4) bei einer Alkalinität von ca. 0,1 N einen Maximalwert, der bis zu 1,0 N praktisch konstant bleibt. Die Fluoreszenzspektren von (3) und (4) während der Chemilumineszenzreaktion zeigen, daß analog zu (1) [3] offenbar die bei der Leuchtreaktion aus (3) und (4) gebildeten angeregten 7-substituierten Naphthalin-1.2-dicarbonsäure-Anionen chemilumineszieren.

Eingegangen am 6. Juli 1964 [Z 771]

[\*] Wir danken Priv.-Doz. G. Bergmann, Institut für Chemische Technologie und Brennstofftechnik der TH Clausthal, für die Chemilumineszenzmessungen.

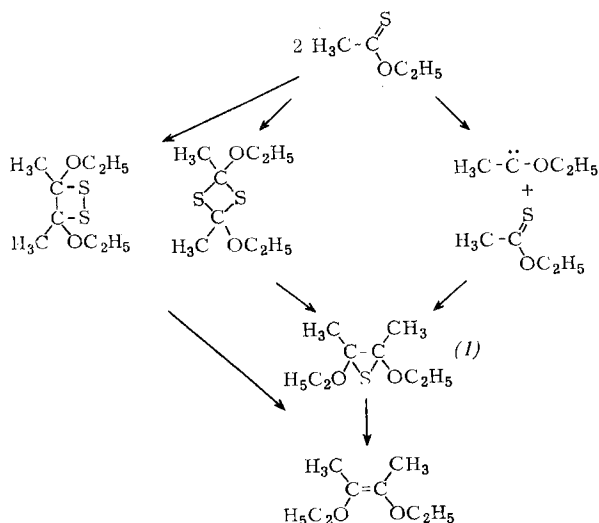
- [1] W. Horstmann, Dissertation, Universität Münster, 1964.  
 [2] K.-D. Gundermann u. M. Drawert, Chem. Ber. 95, 2018 (1962).  
 [3] E. H. White u. M. M. Bursey, J. Amer. chem. Soc. 86, 941 (1964).  
 [4] L. F. Fieser u. E. B. Hershberg, J. Amer. chem. Soc. 58, 2319 (1936).  
 [5] K. Weber, A. Režek u. V. Vouk, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1141 (1942).

## Photochemische Synthese von Endioläthern aus Thionestern

Von Prof. Dr. Ulrich Schmidt und Dr. K. H. Kabitzke

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Breisgau

Auf der Suche nach einem Reaktionsmedium, das unter milden Bedingungen monomolekularen Schwefel abspaltet, fanden wir eine neue photochemische C-C-Verknüpfung: Bestrahlt man Thioessigsäure-O-äthylester bei 40 °C ohne Lösungsmittel mit UV-Licht der Wellenlänge 254 mμ, so bildet sich bei 25-proz. Umsatz 2.3-Diäthoxy-2-buten (Kp = 83 bis 84 °C/80 Torr, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4161, cis:trans ≈ 2:3) mit 65 % Ausbeute.



Die Verbindung bildet in stark saurer Lösung mit Dinitrophenylhydrazin das Bis-dinitrophenylhydrazon des Diacetyls. Bei der Bestrahlung von Thiopropionsäure-O-äthylester entsteht bei 20-proz. Umsatz mit 60 % Ausbeute 3.4-Diäthoxy-3-hexen (Kp = 64–66 °C/12 Torr, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4263).

Wir untersuchen, ob sich die Endioläther durch Dimerisierung der Thionester zum 1.2- oder 1.3-Dithiacyclobutan und stufenweise Schwefelabspaltung über das Äthylensulfid (1) bilden, oder ob ein primär gebildetes Äthoxycarbon mit dem Thionester zu (1) reagiert. Das Äthylensulfid (1) [Fp = 50 bis 52 °C, λ<sub>max</sub> = 254 mμ] wurde aus einem Bestrahlungsansatz in geringer Menge isoliert.

C=S-Verbindungen, deren π-π\*-Übergang bei ca. 250 mμ liegt, scheinen beim Bestrahlen leicht Schwefel abzuspalten. Aus Isothiocyanaten entstehen Isonitrile.

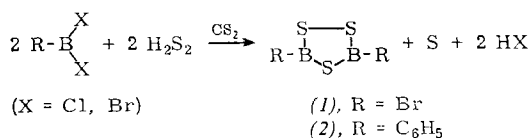
Eingegangen am 19. Mai 1964, ergänzt am 22. Juni 1964 [Z 775]  
 Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

## 1.2.4-Trithia-3.5-diborolan

Von Prof. Dr. Max Schmidt und Dipl.-Chem. Walter Siebert

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

Beim Versuch, aus Borhalogenid und Disulfan einen Sechsring aus vier Schwefel- und zwei Bor-Atomen aufzubauen, entstand überraschenderweise mit ca. 60 % Ausbeute ein Fünfring aus drei Schwefel- und zwei Bor-Atomen (1.2.4-Trithia-3.5-diborolan):



Wie die PMR-spektroskopische Kontrolle der Reaktion zeigt, ist H<sub>2</sub>S (eventuell aus H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> entstanden) an der Ringbildung nicht beteiligt [1].

(1) und (2) sind sehr empfindlich gegenüber protonenaktiven und vielen sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln sowie gegen Sauerstoff. Dagegen sind sie thermisch überraschend beständig. So kann (1), eine farblose Flüssigkeit (Kp = 50–52 °C/1,5 Torr, Fp = –17 °C), 6 Stunden lang unzersetzt auf 190 °C erhitzt werden. (2), farblose Blättchen, Fp = 110–112 °C, ist bei dieser Temperatur ebenfalls noch sehr beständig. Diese gegenüber B<sub>3</sub>S<sub>3</sub>Br<sub>3</sub> [2] erhöhte Stabilität läßt sich, im Einklang mit spektroskopischen Daten [3], durch eine Art Resonanzstabilisierung deuten. Über die IR- und <sup>11</sup>BMR-Spektren sowie über entsprechende Untersuchungen mit Silicium- und Aluminiumhalogeniden wird an anderer Stelle berichtet.

Eingegangen am 6. Juli 1964 [Z 773]

[1] H. Schmidbaur, M. Schmidt u. W. Siebert, Chem. Ber., im Druck.

[2] E. Wiberg u. W. Sturm, Z. Naturforsch. 8b, 529 (1953).

[3] Vgl. H. Nöth u. W. Regnet, Z. Naturforsch. 18b, 1138 (1963).