

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. Gudermann 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).

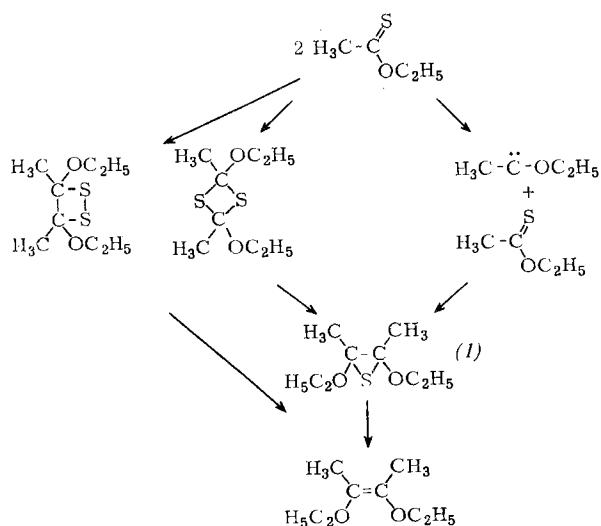
[5] K. Weber, A. Režek u. V. Vouk, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1141 (1942).

Photochemische Synthese von Endioläthern aus Thionestern

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

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Breisgau

Auf der Suche nach einem Reaktionsmedium, das unter milde 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 ($K_p = 83$ bis 84 °C/80 Torr, $n_D^{20} = 1,4161$, cis:trans $\approx 2:3$) mit 65 % Ausbeute.



Die Verbindung bildet in stark saurer Lösung mit Dinitrophenylhydrazin das Bis-dinitrophenylhydrazone des Diacetyls. Bei der Bestrahlung von Thiopropionsäure-O-äthylester entsteht bei 20-proz. Umsatz mit 60 % Ausbeute 3,4-Diäthoxy-3-hexen ($K_p = 64$ –66 °C/12 Torr, $n_D^{20} = 1,4263$).

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 Äthoxycarben mit dem Thionester zu (1) reagiert. Das Äthylensulfid (1) [$F_p = 50$ bis 52 °C, $\lambda_{max} = 254$ mµ] wurde aus einem Bestrahlungsansatz in geringer Menge isoliert.

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

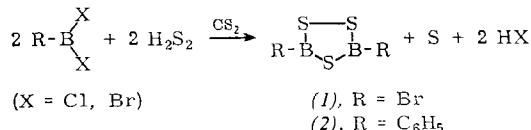
Eingegangen am 19. Mai 1964, ergänzt am 22. Juni 1964 [Z 775]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

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 H₂S (eventuell aus H₂S₂ 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 ($K_p = 50$ –52 °C/1,5 Torr, $F_p = -17$ °C), 6 Stunden lang unzerstetzt auf 190 °C erhitzt werden. (2), farblose Blättchen, $F_p = 110$ –112 °C, ist bei dieser Temperatur ebenfalls noch sehr beständig. Diese gegenüber B₃S₃Br₃ [2] erhöhte Stabilität läßt sich, im Einklang mit spektroskopischen Daten [3], durch eine Art Resonanzstabilisierung deuten. Über die IR- und ¹¹BMR-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).