

Komplexe von (1) mit Übergangsmetallsalzen wie NiCl_2 oder CoCl_2 sind weniger beständig. In Lösungsmitteln wurde keine Reaktion beobachtet. Erst beim Zusammenschmelzen der Komponenten bilden sich grüne bzw. blaue Substanzen, die sich an feuchter Luft bald verfärben. Sie besitzen die Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNC}_6\text{H}_5]_2 \cdot \text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) und zeigen die für schwache Komplexe zu erwartenden magnetischen Momente.

Eingegangen am 5. Juli 1965 [Z 16]

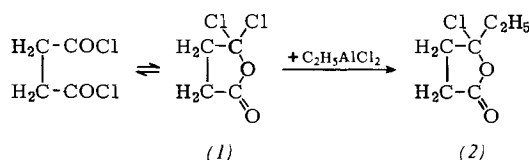
- [1] H. Zimmer u. G. Singh, J. org. Chemistry 29, 3412 (1964).
 [2] D. Seyferth u. S. O. Grim, J. Amer. chem. Soc. 83, 1610 (1961).
 [3] L. Horner u. H. Oediger, Liebigs Ann. Chem. 627, 142 (1959).

Eine einstufige Synthese von γ -Ketocarbonsäuren [1]

Von Dr. H. Reinheckel, Dr. K. Haage und R. Gensike

Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

Bernsteinsäure-dichlorid (1) wird bei -30°C durch $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ (Molverhältnis 1:0,4) oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ (Molverhältnis 1:1,2) glatt zu γ -Ketocapronsäurechlorid alkyliert, das nur in der cyclischen Form (2) vorliegt [2]. (2) ist bei dieser Temperatur auch überschüssigem Äthyl-aluminium-halogenid gegenüber beständig. Die Hydrolyse des gesamten Ansatzes in verdünnter H_2SO_4 bei -25°C ergab γ -Ketocapronsäure mit 90 % Ausbeute.

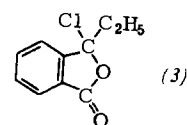


Diese Reaktion läßt sich auf höhere Alkylaluminium-halogenide übertragen (siehe Tabelle). Höhere Alkylaluminium-halogenide gewinnt man aus den entsprechenden Trialkylaluminium-Verbindungen [3]. Man kann diese aber auch direkt für die Alkylierung einsetzen, wenn man ein Gemisch aus Bernsteinsäure-dichlorid und 2 Mol AlCl_3 vorlegt. Dieses Verfahren ist auch für Triäthylaluminium anwendbar, besitzt hier aber wegen der leichten Zugänglichkeit des $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ keine besondere Bedeutung.

Alkylierungsmittel	erhaltene Säure	Ausb. [%]	Fp [$^\circ\text{C}$]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	γ -Ketocapronsäure	90	34–35
$\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$		87	33–35
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$		61	33–35
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{AlCl}_2$	γ -Ketocapronsäure	80	67
$(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_3\text{Al}$		69	66–67
$(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{Al}$	γ -Ketolaurinsäure	81	78
$(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{Al}$	γ -Ketopalmitinsäure	40	91

Auch Phthalsäure-dichlorid läßt sich auf diese Weise zu γ -Ketosäuren alkylieren. Beide Isomere des Phthalychlorids reagieren mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ zum cyclischen γ -Ketosäurechlorid (3), dessen Hydrolyse zur Propiophenon-o-carbonsäure, Fp = 93°C , führt. Die Ausbeuten betragen

74 % (symmetrische Form des Phthalychlorids) und 65 % (asymmetrische Form).



Eingegangen am 5. Juli 1965 [Z 17]

- [1] 5. Mitteilung über Reaktionen mit Aluminium-alkylen. — 4. Mitteilung: H. Reinheckel u. D. Jahnke, Chem. Ber., im Druck.
 [2] J. Cason u. E. Reist, J. org. Chemistry 23, 1492 (1958).
 [3] H. Reinheckel u. K. Haage, J. prakt. Chem., im Druck.

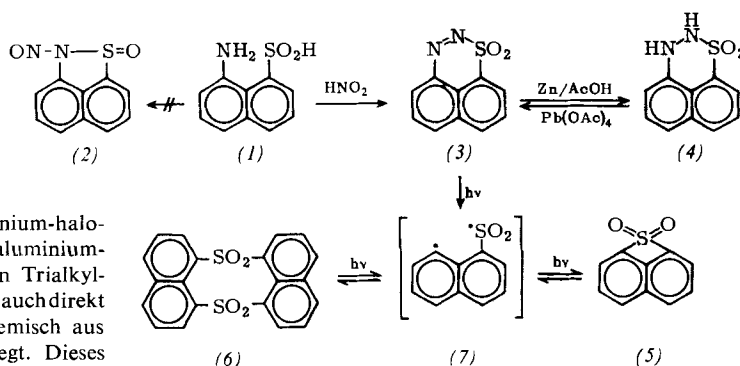
Synthese von Thieto[2.3.4-ij]naphthalin-1.1-dioxyd, einem 1.8-verbrückten Naphthalin-Derivat

Von Doz. Dr. R. W. Hoffmann und Dipl.-Chem. W. Sieber

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Bei der Diazotierung von 1-Aminonaphthalin-8-sulfonsäure (1) entsteht [1.2.3]-Thiadiazino[4.5.6-ij]naphthalin-1.1-dioxyd (3) (Fp = 191°C) und nicht, wie Reiszert [1] vermutete, das N-Nitrosothiazolo[3.4.5-ij]naphthalin-S-oxyd (2). Dies folgt aus der Reduktion von (3) mit Zn/Eisessig in Äthanol zum Dihydroderivat (4) (Zers.-P. 218°C , Ausbeute 88 %) und dessen Reoxydation zu (3) mit Bleitetraacetat in Methylchlorid (Ausbeute 50 %).

Im Gegensatz zum 1.2.3-Benzothiadiazol-1.1-dioxyd [2], das einen fünfgliedrigen Heteroring enthält, spaltet (3) erst oberhalb 200°C etwas Schwefeldioxyd und Stickstoff ab und liefert das schon von Reiszert [1] beschriebene „Naphthothiamblau“. Dieses entsteht auch als Hauptprodukt bei der Photolyse von (3) in Benzol (36 Std., 15°C , Quarzlampe Q 81 der Quarzlampen GmbH Hanau). Daneben erhält man unter



Stickstoff-Entwicklung Thieto[2.3.4-ij]naphthalin-1.1-dioxyd (5) (25 % Ausbeute) und Dinaphtho[1.8-bc:1'8'-fg]-[1.5]dithiocin-S.S.S'.S'-tetroxyd (6) (Ausbeute 3 %), die folgende Eigenschaften haben:

(5): Fp = 184°C , Mol.-Gew. 190 (massenspektrometr.), 197 (osmometr. in Aceton), λ_{max} in Äthanol: 316 m μ ($\log \epsilon = 2,6$), 284 m μ (3,7), 274 m μ (3,6), 225 m μ (4,6).

(6): Zersetzung oberhalb 200°C , Mol.-Gew. 380 (massenspektrometr.) 375 (ebullioskop. im Tetrahydrofuran/ H_2O -Azeotrop), λ_{max} in Tetrahydrofuran: 295 m μ ($\log \epsilon = 3,1$).

(6) fiel beim Einengen der Reaktionslösung an; (5) erhielt man nach völligem Entfernen des Lösungsmittels durch Extraktion des Rückstandes mit Cyclohexan.

Die IR-Spektren beider Verbindungen enthalten charakteristische Sulfon-Banden bei 1315 und 1130–1165 cm^{-1} .

Die Photolyse von (5) in Äthanol liefert bis zu 54 % (6); bei analoger Bestrahlung von (6) erhielt man 20 % (5). Möglicherweise tritt bei diesen Reaktionen das Diradikal (7) als Zwischenstufe auf.

Die Verbindungen (3) und (5) sind als mögliche Vorläufer von 1.8-Dehydronaphthalin von Interesse [3]. Die Pyrolyse von (5) bei 240 °C unter Stickstoff ergab neben unreinen Carbonyl-Verbindungen [4] bis zu 0,4 % Perylen, das dünn-schichtchromatographisch und UV-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Es ist offen, ob letzteres über 1.8-Dehydronaphthalin entstanden ist, das kürzlich als Zwischenstufe bei der Oxydation von 1-Aminonaphtho[1.8-*de*]triazin wahrscheinlich gemacht wurde [3]. Wir haben unabhängig diese Reaktion untersucht und konnten Perylen in vergleichbaren Mengen nachweisen.

Eingegangen am 6. Juli 1965 [Z 15]

[1] A. Reiszert, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 858 (1922).

[2] G. Wittig u. R. W. Hoffmann, Chem. Ber. 95, 2718 (1962).

[3] C. W. Rees u. R. C. Storr, Chem. Commun. 1965, 193.

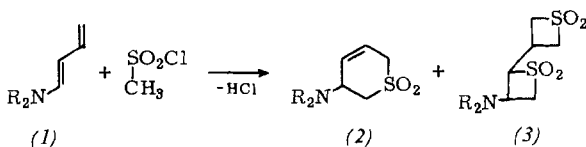
[4] Vgl. D. C. Dittmer u. N. Takashina, Tetrahedron Letters 1964, 3809.

Bildung cyclischer Sulfone aus Dienaminen und Methansulfonylchlorid

Von Priv.-Doz. Dr. G. Opitz und
cand. chem. F. Schweinsberg

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Bei der Einwirkung (2 Std. bei 15 °C) von Methansulfonylchlorid auf 1-Dialkylamino-1.3-butadiene (1) in Gegenwart von 3 Mol Triäthylamin entstehen nebeneinander die 5-Dialkylamino-1-thiacyclohex-3-en-1.1-dioxyde (2) und die 3-Dialkylamino-2.3'-bithietan-1.1.1'-tetroxyde (3). Sie lassen sich aus den dunkelbraunen Reaktionsgemischen durch fraktionierte Kristallisation (Lösungsmittel Benzol) bzw. Säulenchromatographie (Adsorbens: Al₂O₃, Lösungsmittel: Aceton) isolieren. Die Abwesenheit einer Enamin-Gruppierung in (2) und (3) folgt aus der Stabilität gegen wäßrige Säuren und überschüssiges Methansulfonylchlorid/Triäthylamin. Damit scheidet zugleich das Monoaddukt als Vorstufe des Diaddukts (3) aus.



R ₂ N	Ausb. [%]		Fp [°C]	
	(2)	(3)	(2)	(3)
(C ₂ H ₅) ₂ N	18	60	80–82	139–141
Piperidino	10	48	113–115	149–151
Morpholino	7	20	157–158	181–182

Die Monosulfone (2) absorbieren bei 1120, 1270, 1315 cm⁻¹ (SO₂) und bei 700, 1650 cm⁻¹ (HC=CH cis). Die NMR-Spektren zeigen Signale für zwei olefinische Protonen (τ = 4,1–4,3), ein dem N benachbartes Ringproton (τ = 5,9–6,2) und vier der SO₂-Gruppe benachbarte Protonen (τ = 6,2 bis 6,5 und 6,8–6,9). Nach Aufnahme von 1 Mol H₂(Pd) läßt sich keine olefinische Doppelbindung mehr nachweisen. Die Disulfone (3) enthalten nach den chemischen und spektroskopischen Befunden keine C.C.-Doppelbindung.

Wir deuten die Bildung der Monosulfone (2) als 1.4-Cycloaddition des Dienamins (1) an in situ entstandenes Sulfen (CH₂=SO₂), die Bildung der Disulfone (3) als 3.4-Cycloaddition mit folgender 1.2-Cycloaddition.

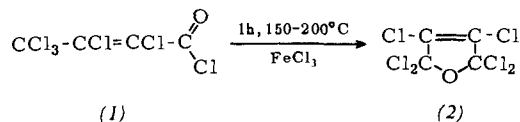
Eingegangen am 7. Juli 1965 [Z 19]

Synthese von Hexachlordihydrofuran

Von Dr. G. Maaß

Chemische Werke Hüls AG, Marl

Hexachlordihydrofuran (2) war bisher nur umständlich durch Chlorierung von Furan zu erhalten [1]. Es wurde gefunden, daß sich das durch Äthoxylierung von Hexachlorbutadien und anschließende Chlorierung leicht zugängliche Perchlorcrotonylchlorid (1) [2] beim Erhitzen in Gegenwart von katalytischen Mengen (0,01–1,0 %) Eisen(III)-chlorid oder Aluminiumchlorid glatt in (2) umlagert.



Der Umsatz nach 1 Stunde bei 175 °C liegt je nach Katalysator [3] zwischen 85 und 95 % bei annähernd quantitativer Ausbeute. Die Reaktion kann IR-spektroskopisch verfolgt werden (charakteristische Absorptionsbanden für (1): 8,93 μ, für (2): 8,30 μ). Das Produkt (2) wird durch Destillation (Kp = 209–213 °C/760 Torr) vom Reaktionsgemisch abgetrennt und durch fraktionierte Kristallisation bis –20 °C und Umfällen aus methanolischer Lösung mit Wasser gereinigt; Fp = 38–39 °C.

Eingegangen am 9. Juli 1965 [Z 20]

[1] DBP 921 385 (6. Mai 1954), BASF, Erf. H. Krzikalla, K. Merkel u. H. Linge; Chem. Zbl. 126, 4459 (1955); U.S.-Pat. 2430667 (12. Mai 1945), DuPont, Erf. O. W. Cass u. H. B. Copelin; Chem. Abstr. 42, 2284c (1948).

[2] A. Roedig u. P. Bernemann, Liebigs Ann. Chem. 600, 9 (1956).

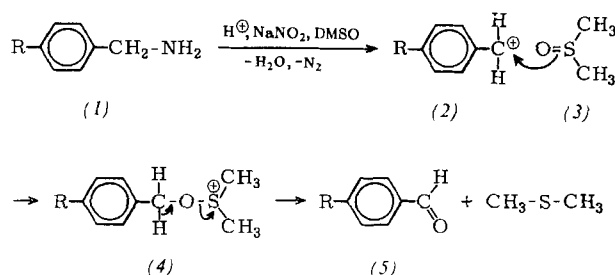
[3] Außer FeCl₃ lassen sich AlCl₃ und Fe-Acetat verwenden.

Synthese von Benzaldehyden durch Diazotierung von Benzylaminen in Dimethylsulfoxyd

Von Dr. K. H. Scheit und Dr. W. Kampe

Chemische Abteilung der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen

Bei der Diazotierung von Benzylaminen (1) in Dimethylsulfoxyd (3) unter Ausschluß von Wasser sollte durch Reaktion der bei der Stickstoff-Abspaltung entstehenden Carbonium-Ionen (2) mit Dimethylsulfoxyd das Zwischenprodukt (4) und daraus der entsprechende Aldehyd gebildet werden. Tatsächlich gelang es bei der Umsetzung von Benzylaminen mit Natriumnitrit und Trifluoressigsäure (Molverhältnis 1:2:3) in Dimethylsulfoxyd nach 20 Std. bei 100 °C, Benzaldehyde (5) in Form ihrer 2.4-Dinitrophenylhydrazone in guten Ausbeuten zu isolieren (R = H, 82 %; R = CH₃, 60 %; R = OCH₃, 65 %). Die Verwendung von iso-Amlylnitrit an Stelle von Natriumnitrit führte zu niedrigeren Ausbeuten.



Eingegangen am 9. Juli 1965 [Z 21]