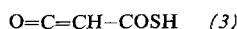


Eine Lösung von 7,1 g frisch destilliertem Malonylchlorid in 50 ml CHCl_3 wird bei 0°C unter Feuchtigkeitsausschluß langsam zu einer Lösung von 5,5 g $\text{SC}(\text{SH})_2$ in 50 ml CHCl_3 getropft, wobei starke HCl -Entwicklung auftritt. Aus der anfänglich durch (1) rot gefärbten Lösung scheiden sich nach einigen Stunden bis Tagen farblose Kristalle von (2) ab, die abfiltriert und mit CHCl_3 gewaschen werden.

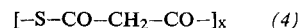
Die Verbindung (2) [$F_p = 124 \pm 1^\circ\text{C}$, $d_4^{25} = 1,710 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$] ist in keinem gebräuchlichen Lösungsmittel ohne Zersetzung löslich. Von kaltem Wasser und Alkoholen wird sie nicht zersetzt; mit heißem Wasser, sowie mit Säuren und Laugen tritt Hydrolyse ein. Beim Erhitzen im Hochvakuum bilden sich aus (2) C_3O_2 , COS und Thioessigsäure, beim Erhitzen in Gegenwart von P_2O_5 dagegen C_3O_2 , H_2S , C_3S_2 , COS und Ketenthioarbonsäure (3) (farblose Kristalle; $F_p = 60^\circ\text{C}$), vgl. [5].



IR-Spektrum von (2) (in Nujol und Hexachlorbutadien): 2980 (m), 2910 (m), 1720 (sst), 1685 (sst), 1395 (st), 1388 (st), 1298 (st), 1210 (m), 1055 (st), 980 (st), 970 (st), 910 (m), 800 (st), 730 (sch), 640 (st), 558 (m), 463 (sch) cm^{-1} [6].

Röntgenographische Untersuchungen ergaben, daß (2) tetragonal mit $Z=4$ in der Raumgruppe $D_{2d}^4-P4_2/c$ (Nr. 114) kristallisiert: $a = 11,88 \pm 0,02$, $c = 5,61 \pm 0,01 \text{ \AA}$; röntgenographische Dichte $1,714 \text{ g/cm}^3$. Aus einer Strukturdiskussion folgt, daß der achtegliedrige Ring von (2) symmetrisch gewellt ist (Symmetrie C_{2v}).

Wird die rote Lösung von (1) in CHCl_3 sofort nach der Reaktion auf -30°C abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, so bleibt (1) in öltartiger Konsistenz zurück. Es zersetzt sich beim Erwärmen zu einem gelben Öl, das im Vakuum bei 25°C große Mengen CS_2 abgibt. Dieses Öl ist ein Polymeres der Zusammensetzung (4). Destillation des Öls bei 0,5 Torr ($K_p = 150-200^\circ\text{C}$) liefert Polymere (4) mit $x = 4-6$, deren Enden mit SH -Gruppen (und $-\text{Cl}$) abgesättigt sind. Im Destillationsrückstand befinden sich höhermolekulare Polymerisate ($x > 6$) neben Zersetzungsprodukten.



IR-Spektrum von (4) mit $x = 4-6$: 3380 (sch), 2970 (m), 2900 (m), 2580 (m), 1720-1708-1690-1675 (sst), 1550 (sch), 1402 (m), 1375 (m), 1300 (st), 1196 (m), 1085 (st), 1056 (st), 1035 (st), 950 (sch), 885 (m), 790 (sch), 642 (st), 552 (sch), 465 (sch) cm^{-1} [6].

Eingegangen am 22. November 1965 [Z 115]

[1] XXII. Mitteilung über Chalkogenocarbonate. — XXI. Mitteilung: A. Müller u. B. Krebs, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[2] G. Gattow u. B. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 321, 143 (1963).

[3] B. Krebs u. G. Gattow, Angew. Chem. 75, 978 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 618 (1963).

[4] (2) konnte bisher nur durch mehrtägiges Einwirken von H_2S auf C_3O_2 im Bombenrohr erhalten werden; vgl. [5].

[5] O. Diels, R. Beckmann u. G. Tönnies, Liebigs Ann. Chem. 439, 76 (1924).

[6] sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, sch = schwach.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Photoalkylierungen

D. Elad, Rehovot (Israel)

GDCh-Ortsverband Marl, am 22. Oktober 1965

Die Photoamidierung [1] von Olefinen mit endständiger Doppelbindung mit Formamid in Gegenwart oder Abwesenheit von Aceton läßt sich auf Olefine mit nicht-terminaler Doppelbindung übertragen. Man erhält ein Gemisch der beiden Amide, die sich durch Anlagerung der Carbamoylgruppe CONH_2 an die C-Atome der Doppelbindung bilden können. Cyclische Olefine wie Cyclohexen oder Norbornen sowie Diene wie 4-Vinylcyclohexen oder 1,5-Cyclooctadien reagieren mit Formamid unter UV-Bestrahlung gleichfalls zu Säureamiden. Die Anlagerung von Formamid an α,β -ungesättigte Ester gelingt mit Benzophenon als Sensibilisator und führt mit hohen Ausbeuten zu Esteramid-Derivaten der Bernsteinsäure. Wahrscheinlich verläuft die Photoaddition von Formamid an Olefine als Radikalkettenreaktion, bei der $\bullet\text{CONH}_2$ -Radikale auftreten, die vom Olefin abgefangen werden. Die Carbamoyl-Radikale dürften sich durch Wasserstoffabspaltung bei der Reaktion des Formamids mit der angeregten Carbonylverbindung bilden.

Die Photoaddition cyclischer Äther an Olefine gelingt durch direkte Bestrahlung oder (mit wesentlich höheren Ausbeuten) durch Bestrahlung in Gegenwart eines Ketons. Hauptprodukte sind α -substituierte cyclische Äther [2]. γ -Butyrolacton und 2-Pyrrolidon lagern sich bei UV-Bestrahlung an Olefine mit endständiger Doppelbindung an, wobei 2-Alkyl- γ -butyrolactone in hohen Ausbeuten [3], bzw. Gemische von 3- und 5-Alkylpyrrolidon [4] entstehen.

N-Acetylglycin-äthylester reagiert bei Bestrahlung in Gegenwart von Aceton mit Olefinen zu Derivaten höherer N-Acetyl- α -aminosäuren und mit Toluol zu Phenylalanin. [VB 961]

[1] D. Elad u. J. Rokach, J. org. Chemistry 29, 1855 (1964).

[2] D. Elad u. R. D. Youssefyeh, J. org. Chemistry 29, 2031 (1964).

[3] D. Elad u. R. D. Youssefyeh, Chem. Commun. 1, 7 (1965).

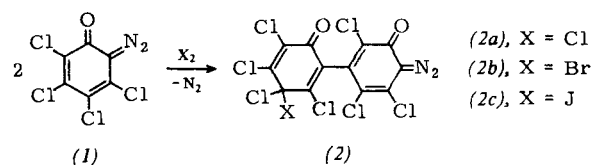
[4] D. Elad u. J. Sinnreich, Chem. and Ind. 1965, 768.

Neues zur präparativen Chemie der Diazocarbonylverbindungen

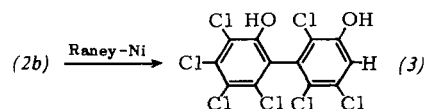
W. Ried, Frankfurt/Main

Kolloquium des Max-Planck-Instituts für Medizinische Forschung, Heidelberg, am 6. Dezember 1965

Elementare Halogene (Chlor, Brom und Jod) bewirken bereits bei Raumtemperatur die Abspaltung von Stickstoff aus Tetrachlor-o-chinondiazid (1). Es entstehen aus 2 Mol Chinondiazid unter Verlust nur einer Diazogruppe und gleichzeitiger Dimerisierung Verbindungen, für welche die Struktur (2) vorgeschlagen wird:



Mit Wasserstoff und Raney-Nickel läßt sich das Halogen X aus (2) wieder eliminieren; gleichzeitig werden die Oxo-Gruppen in phenolische OH-Gruppen übergeführt, und die Diazo-Gruppe wird gegen ein H-Atom ausgetauscht.



Tetrachlor-p-chinondiazid (4) verliert in Gegenwart von Brom oder Chlor in Äthanol ebenfalls Stickstoff. Das Halogen lagert sich an den Methylenkohlenstoff an. Bei Halogenüberschuß wird es auch an die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung angelagert.