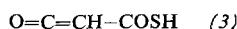


Eine Lösung von 7,1 g frisch destilliertem Malonylchlorid in 50 ml  $\text{CHCl}_3$  wird bei  $0^\circ\text{C}$  unter Feuchtigkeitsausschluß langsam zu einer Lösung von 5,5 g  $\text{SC}(\text{SH})_2$  in 50 ml  $\text{CHCl}_3$  getropft, wobei starke  $\text{HCl}$ -Entwicklung auftritt. Aus der anfänglich durch (1) rot gefärbten Lösung scheiden sich nach einigen Stunden bis Tagen farblose Kristalle von (2) ab, die abfiltriert und mit  $\text{CHCl}_3$  gewaschen werden.

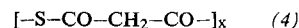
Die Verbindung (2) [ $F_p = 124 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $d_4^{25} = 1,710 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$ ] ist in keinem gebräuchlichen Lösungsmittel ohne Zersetzung löslich. Von kaltem Wasser und Alkoholen wird sie nicht zersetzt; mit heißem Wasser, sowie mit Säuren und Laugen tritt Hydrolyse ein. Beim Erhitzen im Hochvakuum bilden sich aus (2)  $\text{C}_3\text{O}_2$ ,  $\text{COS}$  und Thioessigsäure, beim Erhitzen in Gegenwart von  $\text{P}_2\text{O}_5$  dagegen  $\text{C}_3\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}_2$ ,  $\text{COS}$  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)  $\text{cm}^{-1}$  [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  $\text{C}_{2v}$ ).

Wird die rote Lösung von (1) in  $\text{CHCl}_3$  sofort nach der Reaktion auf  $-30^\circ\text{C}$  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  $25^\circ\text{C}$  große Mengen  $\text{CS}_2$  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  $\text{SH}$ -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)  $\text{cm}^{-1}$  [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  $\text{H}_2\text{S}$  auf  $\text{C}_3\text{O}_2$  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  $\text{CONH}_2$  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  $\alpha,\beta$ -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  $\alpha$ -substituierte cyclische Äther [2].  $\gamma$ -Butyrolacton und 2-Pyrrolidon lagern sich bei UV-Bestrahlung an Olefine mit endständiger Doppelbindung an, wobei 2-Alkyl- $\gamma$ -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- $\alpha$ -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).

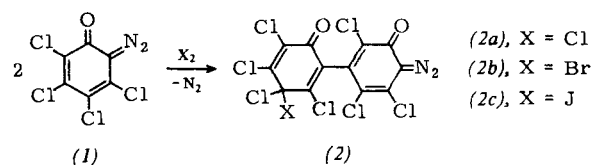
[4] D. Elad u. J. Sinnreich, Chem. and Ind. 1965, 768.

### Neues zur präparativen Chemie der Diazocarbonylverbindungen

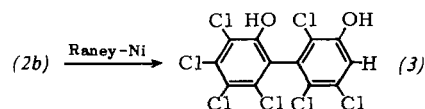
W. Ried, Frankfurt/Main

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

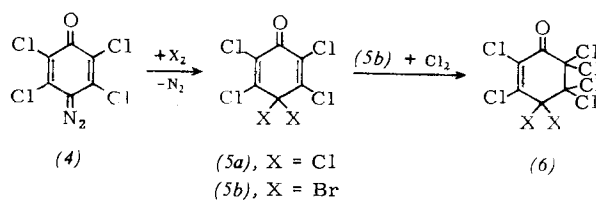
Elementare Halogene (Chlor, Brom und Jod) bewirken bereits bei Raumtemperatur die Abspaltung von Stickstoff aus Tetrachlor-o-chinondiazid (1). Es entstehen aus 2 Mol Chinondiazid unter Verlust nur einer Diazogruppe und gleichzeitiger Dimerisierung Verbindungen, für welche die Struktur (2) vorgeschlagen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



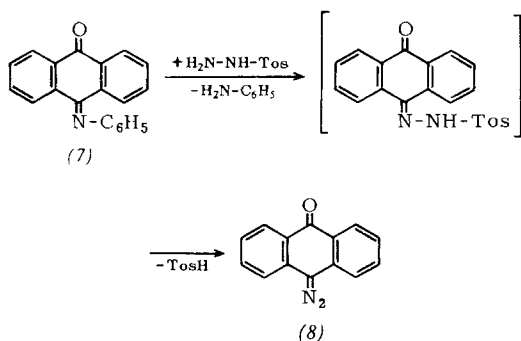
Mit Wasserstoff und Raney-Nickel läßt sich das Halogen X aus (2) wieder eliminieren; gleichzeitig werden die Oxo-Gruppen in phenolische OH-Gruppen übergeführt, und die Diazo-Gruppe wird gegen ein H-Atom ausgetauscht.



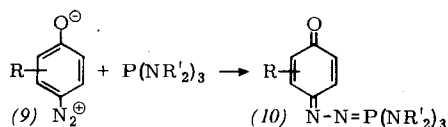
Tetrachlor-p-chinondiazid (4) verliert in Gegenwart von Brom oder Chlor in Äthanol ebenfalls Stickstoff. Das Halogen lagert sich an den Methylenkohlenstoff an. Bei Halogenüberschuß wird es auch an die  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung angelagert.



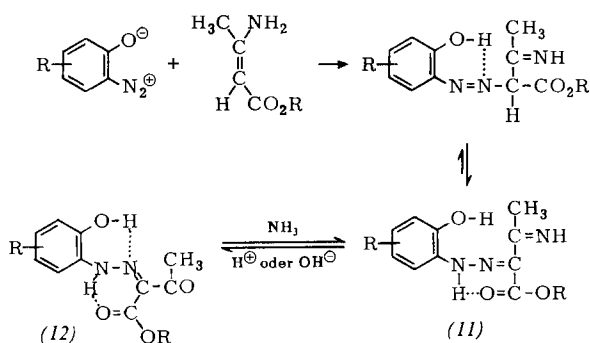
Die Reaktion von Anthrachinon-anil (7) mit Tosylhydrazid führt glatt zu Diazo-anthrachinon (8). Die direkte Umsetzung von Anthrachinon mit Tosylhydrazid ist nicht möglich.



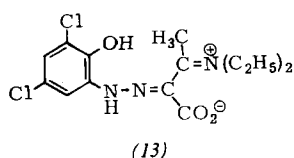
p-Chinondiazide (9) ergeben in Analogie zu den o-Chinondiaziden<sup>[1]</sup> mit Triaminophosphinen die bisher unbekannten, thermisch und hydrolytisch stabilen p-Chinon-triaminophosphazine (10).



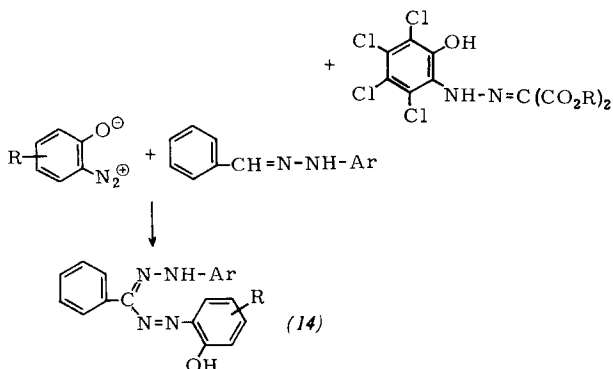
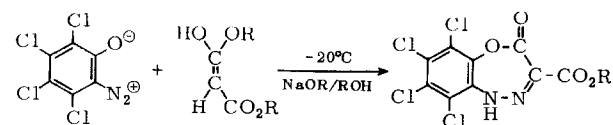
Enamine reagieren im Gegensatz zu Ketenen mit o-Chinondiaziden nicht unter Bildung von Oxadiazepinen, sondern kuppeln unter Bildung von o-Hydroxyphenylhydrazonen oder o-Hydroxyazo-Verbindungen. Mit  $\beta$ -Amino-crotonsäureester und seinen N-Monoalkyl-Derivaten entstehen o-Hydroxyarylhydrazone (11) des Imino-2-oxobuttersäureesters. Durch saure Hydrolyse werden diese in die o-Hydroxyarylhydrazone (12) des 2,3-Dioxobuttersäureesters gespalten. Die Hydrolyseprodukte lassen sich in vielen Fällen auch durch Kupplung von o-Chinondiaziden mit Acetessigester gewinnen.



N-Dialkyl-Derivate des  $\beta$ -Aminocrotonsäureesters kuppeln nur in sodaalkalischer Lösung mit o-Chinondiaziden, wobei der Ester zur Säure verseift wird und ein Betain (13) entsteht.



In bestimmten Fällen läßt sich Na-Malonester, der als verkapptes Ketenderivat aufgefaßt werden kann, an o-Chinondiazide anlagern, z. B.:



Mit Aldehyd-arylhydrazonen kuppeln o-Chinondiazide zu hydroxylierten Formazanen (14), die als Indikatoren wirken und mit Schwermetallionen beständige Komplexe bilden.

[VB 960]

## Pulsradiolytische Untersuchungen über chemische Reaktionen freier Elektronen und freier Radikale in wäßriger Lösung

A. Henglein, Berlin

GDCh-Ortsverband Ruhr, Mülheim, am 3. November 1965

Durch Pulsradiolyse (Impulse mit  $10^{-6}$  sec Dauer) mit energiereichen Elektronen lassen sich Reaktionen von OH-Radikalen und hydratisierten Elektronen, die durch die Zersetzung des Wassers erzeugt werden, verfolgen, indem man die Absorption des hydratisierten Elektrons bei 7200 Å unmittelbar nach dem Strahlungsimpuls als Funktion der Zeit oszillographisch registriert oder die Absorptionsspektren der Reaktionsprodukte aufnimmt.

Das hydratisierte Elektron reagiert mit Tetranitromethan in bimolekularer, diffusionskontrollierter Reaktion; die Geschwindigkeitskonstante beträgt  $6,0 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ . Bei der Reaktion wird das Anion des aci-Nitroforms gebildet. Durch gleichzeitige Beobachtung des Verschwindens der Absorption des hydratisierten Elektrons und des Erscheinens der Nitroform-Absorption konnte der Extinktionskoeffizient des Elektrons im Wasser präzise zu  $\epsilon_{7200 \text{ Å}} = 1,55 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  bestimmt werden.

Nitromethan reagiert mit dem hydratisierten Elektron zum Anion  $\text{CH}_3\text{NO}_2^-$ . Dies ist ein Beispiel für die erste Reduktionsstufe einer aliphatischen Nitroverbindung. Das Anion absorbiert bei 2700 Å ( $\epsilon = 2800 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und reagiert nach einer Reaktion zweiter Ordnung weiter. In saurer Lösung wird die undissoziierte Radikalsäure  $\text{CH}_3\text{N}^{\cdot}\text{OH}$  gebildet (pK = 4,5), deren charakteristisches Spektrum ebenfalls aufgenommen wurde. ( $\lambda_{\text{max}} = 2500 \text{ Å}$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 1,6 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Zwei Reaktionen dieser Radikalsäure oder ihres Anions sind z. B. die Ladungsübertragung an Tetranitromethan ( $k = 1,2 \cdot 10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) und die Reaktion mit Sauerstoff.

Das solvatisierte Elektron reagiert mit Schwefelwasserstoff in wäßriger Lösung diffusionskontrolliert, d. h. ohne Aktivierungsenergie, obgleich die Reaktion in der Gasphase eine Energieschwelle von 1,6 eV hat. Die schnelle Reaktion in

[1] W. Ried u. K. Wagner, Liebigs Ann. Chem. 681, 45 (1965).