

Entschwefelung mit Hydroximsäurechloriden

Von Prof. Dr. A. Dornow † und Dipl.-Chem. H. U. Voigt

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Hannover

Bei der Umsetzung von Hydroximsäurechloriden mit Verbindungen, die eine Thiocarbamoyl-Gruppierung enthalten, wurde ein mit guter Ausbeute verlaufender Austausch des Schwefels gegen Sauerstoff beobachtet. Als Hydroximsäurechlorid wurde wegen guter Haltbarkeit und leichter Zugänglichkeit^[1] vorzugsweise der C-Chlor-C-hydroxyiminoessigester verwendet. Die Reaktion wurde in wasserfreiem Benzol oder Toluol durchgeführt; für polare Thioxo-Verbindungen erwies sich N-Methylpyrrolidon als vortreffliches Lösungsmittel. Dagegen scheiterten Versuche in Dimethylformamid, Dioxan und Nitromethan.

Die Komponenten wurden in äquimolarem Verhältnis 5 bis 12 Stunden bei 80 bis 100 °C gehalten und die entschwefelten Produkte aus den eingedampften Lösungen mit Petroläther oder Wasser gefällt. Die Tabelle zeigt einige Beispiele.

Voraussetzung für den Ablauf der Reaktion ist die potentielle Mercaptoform der Thiocarbamoyl-Gruppe; dabei kann diese sowohl als Bestandteil eines Rings mit exocyclischem Schwefel als auch in einer offenkettigen Verbindung vorliegen. Das Hydroximsäurechlorid reagiert mit der Mercapto-Gruppe, die sich im Tautomeriegleichgewicht mit der Thioxo-Gruppe befindet, unter Bildung von HCl; die Oximgruppe addiert sich intramolekular an die C=S-Doppelbindung. Die auf diese Weise intermediär gebildeten 1,4,2-Oxathiazole zerfallen in Isothiocyanat und das O-Analoge der Ausgangsverbindung^[2]. Den leichten Zerfall der 1,4,2-Oxathiazole beobachtete bereits R. Huisgen, der Nitriloxide an N,N-disubstituierte Thionamide addierte und auch direkt zum O-Produkt gelangte^[3].

Wir haben diese Entschwefelungsreaktion wiederholt als Kriterium für exocyclischen Schwefel benutzt, z. B. bei Isomeren-

S-Verbindung	Lösgsm.	Temp. [°C]	Rkt-Dauer [Std.]	Ausb. an O-Verbindung [%]
2-Thiobenzamido-naphthalin	Benzol	80	5	100
N-Phenyldithiocarbaminsäure-benzylester	Benzol	80	8	85 [b]
Benzylidendithiocarbaminsäure-methylester	Toluol	110,8	10	80 [c]
2-Mercapto-benzimidazol	Benzol	80	10	95
4,5-Diphenyl-2-mercaptoimidazol	NMP [a]	100	12	90
5-Methyl-3-thio-1,2,4-triazolin	NMP	100	12	80
5-Phenyl-3-thio-1,2,4-oxadiazolin	Toluol	110,8	10	85
5-Oxo-6-phenyl-3-thio-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazin	NMP	100	12	80
4-Benzylidenamino-6-methyl-3-thio-5-oxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazin	NMP	100	12	78
4-Oxo-3-phenyl-2-thio-4,5,6,7-tetrahydrochinazolin	NMP	100	12	90

[a] NMP = N-Methylpyrrolidon. — [b] Produkt: Thiocarbaminsäure-S-benzylester. — [c] Produkt: Benzylidendithiocarbaminsäure-S-methylester.

paaren von der Art des 5-Methyl-2-thioxotriazols und des 2-Amino-5-methylthiadiazols.

Eingegangen am 3. Januar 1966 [Z 135]

[1] G. S. Skinner, J. Amer. chem. Soc. 46, 731 (1924).

[2] A. Dornow u. K. Fischer, Chem. Ber., im Druck.

[3] R. Huisgen, Chem. Ber. 73, 656 (1961).

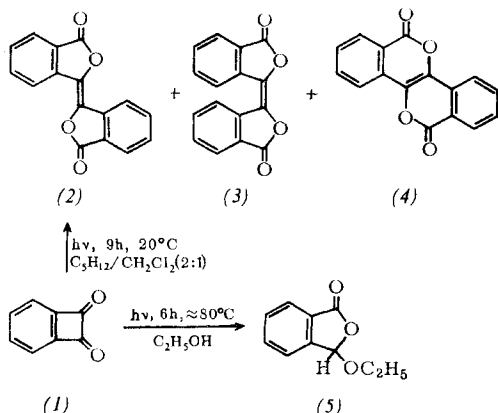
VERSAMMLUNGSBERICHTE

Photochemische Reaktionen des Benzocyclobuten-1,2-dions

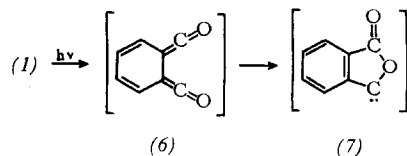
H. A. Staab und J. Ipaktschi, Heidelberg

Chemische Gesellschaft Heidelberg, am 23. November 1965

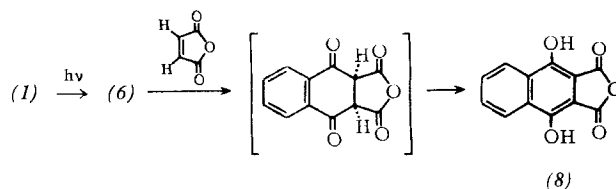
Benzocyclobuten-1,2-dion (1)^[1] bildet beim Bestrahlen mit einer Hg-Hochdrucklampe in indifferenten Lösungsmitteln die Dimeren (2), (3) und (4), während in Äthanol neben 4 % (4) in 39-proz. Ausbeute die Verbindung (5) erhalten wurde:



Diese Ergebnisse führten zu der Arbeitshypothese, daß in der photochemischen Primärreaktion (1) in das Bis-keten (6) übergehen würde, von dem aus unter Rearomatisierung das Carben (7) als zweite reaktive Zwischenstufe gebildet werden könnte. Beide Zwischenstufen haben sich durch gezielte Abfangreaktionen nachweisen lassen: Beim Bestrahlen von (1)

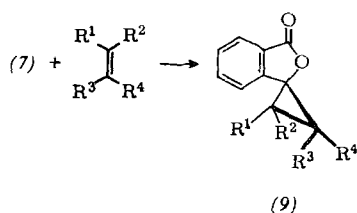


in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid entstand durch Diels-Alder-Reaktion mit (6) in 67-proz. Ausbeute 1,4-Dihydroxynaphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid (8); mit 1,4-Naphthochinon wurde ganz entsprechend 6,11-Dihydroxy-5,12-dioxo-5,12-dihydrotetracen gebildet.



[1] M. P. Cava, D. R. Napier u. R. J. Pohl, J. Amer. chem. Soc. 85, 2076 (1963).

Wurde (1) in Gegenwart überschüssiger Alkene bestrahlt, so wurden Verbindungen erhalten, die nach Analyse und Molekulargewicht 1:1-Addukte aus (1) und den Olefinen sind und für die spektroskopisch und chemisch die Spirolacton-Struktur (9) sichergestellt ist. (Beispiele: $R^1=R^3=H$,



$R^2=R^4=CH_3$, Fp = 68–69 °C, 65-proz. Ausb.; $R^1=R^3=H$, $R^2 + R^4 = (CH_2)_4$, Fp = 67–68 °C, 35-proz. Ausb.; $R^1=R^2=R^3=H$, $R^4 = CH=CH_2$, Fp = 101–102 °C, 54-proz. Ausb.). Die normale Schönberg-Reaktion – die photochemische Umsetzung von 1,2-Dicarbonyl-Verbindungen mit Olefinen zu Dioxenen – wird bei (1) nicht beobachtet; sie müßte hier zu einem Benzocyclobutadien-Derivat führen.

Die bisherigen Ergebnisse bestätigen die obige Annahme, daß bei der Bestrahlung von (1) primär ein durch die Ringspannung begünstigter Übergang in das Bis-keten (6) stattfindet; dieses lagert sich bei Abwesenheit dienophiler Reagentien in das Carben (7) um, das durch seine Reaktion mit Olefinen nachgewiesen werden kann. [VB 966]

Synthese von Pfropf- und Blockpolymeren

G. Greber, Freiburg/Brg.

GDCh-Ortsverband Krefeld, am 16. Dezember 1965

Durch Addition von Dialkylaluminiumhydriden an Makromoleküle mit seitenketten- oder endständigen C=C-Doppelbindungen und Zugabe von Übergangselement-halogeniden (z. B. $TiCl_4$) entstehen makromolekulare Ziegler-Katalysatoren, welche die Pfropf- und Blockpolymerisation von Äthylen und α -Olefinen starten. Auf diesem Weg sind Pfropfpolymeren mit stereoregulierten Poly- α -olefin-Seitenästen zugänglich.

Bei der Addition von Organometallverbindungen des Lithiums (LiR) und Magnesiums ($MgRHal$) an die $N\equiv C$ -Dreifachbindungen in Styrol/Acrylnitril-Copolymeren bilden sich Makromoleküle mit $RN=CM$ -Bindungen ($M = Li, MgHal$). Diese initiieren die anionische Pfropfpolymerisation von Acrylnitril (AN), Methylmethacrylat (MMA), 2-Vinylpyridin (2-VP) und 4-Vinylpyridin (4-VP).

Bei den Umsetzungen von Makromolekülen mit seitenketten-ständigen O=C-, $N\equiv C$ - oder C=C-Bindungen mit Na erhält man makromolekulare Radikalanionen (z. B. hochpolymere Ketyl im Fall des Poly-p-vinylbenzophenons) oder Dianionen, die durch Elektronenübertragung vom Metall auf die Mehrfachbindungen zustandekommen. Sowohl die Radikalanionen als auch die Dianionen starten die anionische Pfropfpolymerisation von AN, MMA, 2-VP, 4-VP, Butadien und Styrol. Hierbei entstehen reine Pfropfpolymeren, die sowohl frei von „Rückgrat-Molekülen“ als auch von Homopolymeren der aufgefropften Monomeren sind.

Reine Pfropfpolymeren entstehen auch bei Verwendung makromolekularer metallorganischer Initiatoren, die z. B. bei der Metallierung von Poly-p-chlorstyrol oder p-Chlorstyrol/Styrol-Copolymeren mit stöchiometrischen Mengen Natrium-Naphthalin entstehen.

Da bei diesen Verfahren die anionischen Endgruppen der aufgewachsenen Seitenäste „lebend“ bleiben, kann man durch Zugabe eines zweiten und dritten Monomeren Pfropfpolymeren herstellen, deren Seitenäste aus Blockpolymeren aufgebaut sind. Bricht man dagegen die Ketten ab, z. B. durch Chlorsilane mit funktionellen Gruppen, dann werden in die Seitenäste reaktive Endgruppen eingeführt.

Schließlich werden Pfropf- und insbesondere Blockpolymere dadurch erhalten, daß fertige Makromoleküle mit siliciumständigen, sehr reaktiven Seiten- oder Endgruppen, z. B. $Cl-Si-$, $HO-Si-$, $H-Si-$ oder $CH_2=CH-S-$, durch chemische Reaktionen verknüpft werden. Diese Methode eröffnet einen Weg zu Blockpolymeren, bei denen ein Block stereoreguliert aufgebaut ist. Makromoleküle mit siliciumfunktionellen Gruppen schlagen auch eine Brücke zu den anionischen Verfahren. So reagieren z. B. Makromoleküle mit p-Vinylphenyl-Si-Endgruppen mit Natrium überraschend leicht zu Radikalanionen, die die Blockpolymerisation von Vinylmonomeren auslösen.

[VB 972]

Osmose, anomale Osmose und Molekulargewichtsbestimmung

A. J. Staverman, Leiden (Holland)

GDCh-Ortsverband Aachen, am 5. November 1965

Die Messung des osmotischen Drucks wird vielfach zur Bestimmung des Molekulargewichts von Polymeren herangezogen. Dazu sollte man über Membranen verfügen, die streng semipermeabel, also absolut undurchlässig für das Gelöste sind. Solche Membranen lassen sich nur näherungsweise herstellen und sind dann auch für das Lösungsmittel schlecht durchlässig, erfordern also sehr lange Meßzeiten. In der Praxis benutzt man meist Membranen, die das Gelöste einigermaßen durchlassen, und extrapoliert den experimentellen osmotischen Druck Π_{exp} , also den Druck, bei dem der Volumstrom gerade verschwindet, auf $t \rightarrow 0$, also auf den Zeitpunkt, zu dem noch kein Gelöstes durchgeströmt war.

Der Verfasser hat gezeigt^[1], daß dieses Verfahren unzulässig ist, weil ein Molekül, das permeieren kann, einen unvollständigen Beitrag zum osmotischen Druck liefert, auch wenn es noch nicht durchgelassen worden ist. Man kann aber die Permeation des Gelösten bei der Molekulargewichtsbestimmung berücksichtigen, wenn man neben der Messung des osmotischen Drucks ein zweites Experiment ausführt, die Ultrafiltration, indem eine Lösung bei gleicher Konzentration c in beiden Zellen durch dieselbe Membran gepreßt und die Konzentrationsänderung gemessen wird. Es zeigt sich dabei, daß Lösungsmittel und Gelöstes nicht mit gleicher Geschwindigkeit durch die Membran strömen. Die Selektivität der Membran kann man durch einen Reflexionskoeffizienten σ ausdrücken, der aus der Konzentrationsänderung bei der Ultrafiltration bestimmt wird.

Nach der Theorie ist der gemessene osmotische Druck Π_{exp} numerisch gleich dem Produkt aus σ und dem theoretischen thermodynamischen osmotischen Druck Π_{th} , woraus sich das Molekulargewicht M unmittelbar berechnen läßt: $M = \sigma \cdot RTc / \Pi_{exp}$.

Die Theorie wurde an Membranen aus porösem Vycor-Glas (Corning Glass Works, Corning, N.Y.) mit wäßrigen Saccharose-Lösungen geprüft^[2]. Das Ultrafiltrationsexperiment ergab $\sigma \approx 0,2$, der osmotische Druck betrug $\Pi_{th}/5$ und das auf diesem Weg ermittelte Molekulargewicht der Saccharose stimmte innerhalb der Fehlergrenze mit dem theoretischen Wert überein; σ war konzentrationsunabhängig.

Wäßrige Lösungen von Polyäthylenglykolen zeigten ein ganz anderes Verhalten gegenüber denselben Glasmembranen: Die Polymere wurden von den Glasmembranen stark adsorbiert und die σ -Werte hingen sehr von der Konzentration ab; bei hohen Konzentrationen ($c \approx 2$ g/l) ging σ gegen Eins (vollständige Reflexion), während bei niedrigen Konzentrationen ($c < 1$ g/l) σ stark abfällt und sogar negative Werte annimmt. Diese Resultate sind in Einklang mit frühe-

[1] A. J. Staverman, Trans. Faraday Soc. 48, 176 (1952).

[2] J. L. Talen, Dissertation, Universität Leiden, 1963.