

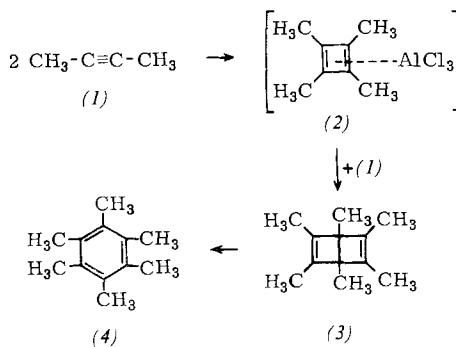
Einstufige Synthese von Hexamethyl-Dewar-Benzol aus 2-Butin^[1]

Von Dr. Wolfgang Schäfer

Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls AG., Marl

Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (= Hexamethyl-Dewar-Benzol) (3) läßt sich mit 70 % Ausbeute durch Trimerisierung von 2-Butin (1) mit wasserfreiem Aluminiumchlorid als Katalysator bei 20 bis 35 °C herstellen. Als Lösungsmittel dient z.B. Benzol. Die Verbindung (3) ist bisher nicht bekannt gewesen^[2].

Die Trimerisierung von (1) verläuft möglicherweise über eine Komplexverbindung (2) von AlCl_3 mit dem in freier Form nicht existenten Tetramethyl-cyclobutadien.



Die Verbindung (3) läßt sich katalytisch bei Raumtemperatur quantitativ zu Hexamethylbenzol (4) isomerisieren (Umlagerungswärme $\Delta H = -62,4 \pm 0,4 \text{ kcal/Mol}$ (exotherm)).

Trimerisiert man (1) oberhalb 50 °C, so bildet sich überwiegend (4), und (3) läßt sich nur in geringer Menge isolieren. In siedendem Benzol ergibt die Trimerisierung (4) mit 80 bis 90 % Ausbeute neben uneinheitlich zusammengesetzten Ölen. Zum Teil sind diese Öle Dimerisationsprodukte des Tetramethyl-cyclobutadiens, die von Criegee^[3] bereits auf andern Wege erhalten wurden.

1 kg 2-Butin^[4] wird unter Röhren innerhalb 2,5 Std. in eine Aufschämmung von 50 g frisch sublimiertem AlCl_3 in 1 l über Natrium getrocknetem Benzol getropft. Dabei sorgt man durch Wasserkühlung dafür, daß eine Temperatur von 35 °C nicht überschritten wird. Zur Vervollständigung der Reaktion röhrt man noch 4 Std. bei 35 °C. Bei 20 °C ist die Reaktionszeit auf ca. 20 Std. zu verlängern. Danach wird auf 0 °C abgekühlt und der Katalysator durch langsames Zutropfen von 50 bis 100 ml Wasser zersetzt, bis das vorher braune Gemisch hellgelb geworden ist. Nicht umgesetztes 2-Butin treibt man mit etwas Benzol bei Raumtemperatur und 200 Torr in zwei hintereinandergeschaltete Kühlfallen, die mit CO_2 /Methanol auf ca. -75 °C gekühlt sind. Durch Fraktionieren des Kühlfalleninhalts erhält man ca. 200 g 2-Butin zurück.

Die butinfreie Benzollösung wird mit Wasser neutral gewaschen und in Vakuum fraktioniert. Nach einem Benzolvorlauf erhält man 490 bis 510 g (3) als farblose Flüssigkeit, $K_p = 43-45 \text{ }^\circ\text{C}/15 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4479$, $F_p = 7 \text{ }^\circ\text{C}$. Aus dem Destillationsrückstand kristallisiert beim Abkühlen 150 bis 165 g Hexamethylbenzol (4). Die Verbindung (3) ist im Kühlschrank monatelang und unter Lichtausschluß auch bei Raumtemperatur lange Zeit haltbar.

Das NMR-Spektrum von (3) (in CCl_4 mit Tetramethylsilan als innerem Standard) zeigt zwei Singulets bei 8,4 und 8,9 τ , deren Flächenverhältnis 2:1 beträgt. Das Signal bei 8,4 τ ist den CH_3 -Gruppen zuzuordnen, die an doppelt gebundenen C-Atomen stehen, das Signal bei 8,9 τ den an tert. C-Atome gebundenen Methylgruppen. Das NMR-Spektrum von (4) enthält nur ein Signal bei 7,85 τ .

Im IR-Spektrum von (3) liegt eine schwache Bande bei 1680 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ in gespannten Ringsystemen). Weitere Banden befinden sich bei 1370 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$) und bei 1060 cm^{-1} ($\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$) sowie bei 1280, 1220, 735 und 660 cm^{-1} .

Mit dieser Synthese ist erstmals die Herstellung technischer Mengen eines Dewar-Benzol-Derivats in den Bereich des Möglichen gerückt^[5].

Eingegangen am 20. Mai 1966 [Z 243]

[1] Anwendungsbreite der Reaktion und Umsetzungen von (3) werden z. Zt. untersucht.

[2] C. E. Berkoff, R. C. Cookson, J. Hudec u. R. O. Williams, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 312, haben lediglich vermutet, daß bei der Dehalogenierung von Tetramethyl-3,4-dichlorcyclobuten mit aktiviertem Zinkstaub in Gegenwart von (1) das mit 20 % Ausbeute erhaltenen (4) über (3) gebildet wird, vgl. J. chem. Soc. (London) 1965, 199.

[3] R. Criegee, Angew. Chem. 74, 703 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 519 (1962).

[4] Über Na getrocknet; gaschromatographisch ermittelte Reinheit: 92,7 % (1).

[5] 2-Butin fällt z. B. als Nebenprodukt bei der Dehydrierung von Butan zu 1,3-Butadien nach dem Houdry-Verfahren an.

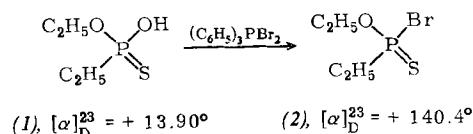
Stereospezifische Synthese und Hydrolyse des optisch aktiven Äthanthiophosphonsäure-O-äthylester-bromids

Von Prof. J. Michalski, Dr. M. Mikołajczyk und Dr. B. Pliszka-Krawiecka

Institut für Organische Chemie der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Łódź (Polen)

Optisch aktive Äthanthiophosphonsäure-O-äthylester-chloride gewinnt man aus den Antipoden des Äthanthiophosphonsäure-O-äthylesters (1) und Phosphor(V)-chlorid^[1].

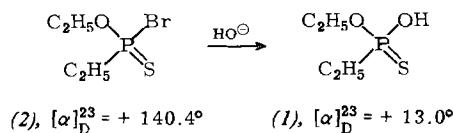
Einen einfachen Zugang zu den optisch aktiven Bromiden (2) fanden wir in der Umsetzung von (1) mit Triphenylphosphin-dibromid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBr}_2$.



Zu einem aus Triphenylphosphin und Brom in situ erhaltenen Triphenylphosphin-dibromid^[2] in Äther wurde bei 0 °C die Lösung einer äquimolaren Menge der (+)-Thiophosphonsäure (1) in Äther getropft. Das Gemisch wurde 8,5 Std. bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Der nach Entfernung des Äthers verbleibende Rückstand wurde im Vakuum destilliert. So erhält man das (+)-Bromid (2) als farblose, optisch stabile Flüssigkeit, $K_p = 23-24 \text{ }^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$, $n_D^{23} = 1,5235$, Ausbeute: 53 %.

Die gleiche Umsetzung in siedendem Äther (6,5 Std.) führt mit 50 % Ausbeute zu einem (+)-Bromid (2) mit $[\alpha]_D^{23} = + 135,3^\circ$ [*].

Um die optische Reinheit und die relative Konfiguration des (+)-Bromids (2), $[\alpha]_D^{23} = + 140,4^\circ$, zu ermitteln, wurde es mit 2,85 N KOH in Dioxan-Wasser (20:35 v/v) bei 0 °C zu (+)-Thiophosphonsäure (1), $[\alpha]_D^{23} = + 13,0^\circ$, hydrolysiert (2,5 Std., Ausbeute 80 %).



Der Vergleich des Drehungswertes der durch alkalische Hydrolyse gewonnenen (+)-Thiophosphonsäure mit dem der Ausgangssäure zeigt, daß das (+)-Bromid (2) eine optische Reinheit von mindestens 94 % besitzt. Nimmt man an, daß die alkalische Hydrolyse unter Inversion verläuft^[3], so folgt, daß Thiophosphonsäure (1) mit $(C_6H_5)_3PBr_2$ gleichfalls unter Inversion reagiert. Es ist bemerkenswert, daß die Reaktionen von Thiophosphonsäure (1) mit PCl_5 und $(C_6H_5)_3PBr_2$ stereochemisch gleichartig verlaufen.

Eingegangen am 18. Mai 1966 [Z 242]

[*] Die Drehwerte wurden in unverdünntem Zustand gemessen.
 [1] J. Michalski u. M. Mikolajczyk, Chem. and Ind. 1964, 661; Chem. Commun. 1965, 35; Tetrahedron, im Druck.

[2] L. Horner, H. Oediger u. H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 626, 26 (1959).

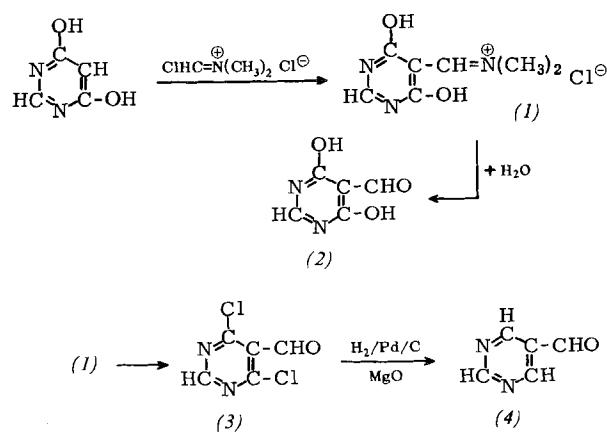
[3] M. Green u. R. F. Hudson, J. chem. Soc. (London) 1963, 3883; J. Michalski, M. Mikolajczyk u. J. Omelańczuk, Tetrahedron Letters 1965, 1779; M. Mikolajczyk, Tetrahedron, im Druck.

Synthese des Pyrimidin-5-carbaldehyds

Von Prof. Dr. H. Bredereck, Dr. G. Simchen, Dr. A. Santos und Dipl.-Chem. H. Wagner

Institut für Organische Chemie,
 Technische Hochschule Stuttgart

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Nucleophilie der 5-Stellung in substituierten Pyrimidinen gelang uns u.a. die Synthese des 4,6-Dihydroxypyrimidin-5-carbaldehyds (2)^[1] durch Umsetzung des 4,6-Dihydroxypyrimidins (aus Malondiamid und Formamid) mit dem Addukt aus Dimethylformamid und Phosgen^[2] in Chloroform bei 0 bis 20 °C. Die Formylierung verläuft exotherm, die Ausbeute beträgt 93 %, die Reaktionszeit 2 bis 3 Std.



Durch Reaktion von (1) mit Phosphoroxidchlorid/Dimethylanilin in Phosphoroxidchlorid oder mit Phosgen/Dimethylanilin in Dimethylformamid (10 Std. bei 110 °C) erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels, Versetzen des Rückstandes mit Eis und Ausschütteln mit Chloroform 4,6-Dichlorpyrimidin-5-carbaldehyd (3) mit 63 % Ausbeute^[1, 3].

Formylierung und Chlor-Substitution sind auch nacheinander möglich, indem man nach der Umsetzung mit dem Addukt aus Dimethylformamid und Phosgen das Chloroform abdestilliert, mit Dimethylformamid versetzt und 10 Std. bei 110 °C Phosgen einleitet.

Durch Hydrierung von (3) in wasserfreiem Methanol und in Gegenwart von überschüssigem Magnesiumoxid (zum Abfangen der HCl) mit Wasserstoff-Palladium-Aktivkohle bei Normaldruck und Raumtemperatur erhielten wir nach Filtrieren, Abdestillieren des Methanols und Extraktion des Rückstands mit Methylenchlorid erstmals Pyrimidin-5-carbaldehyd, $F_p = 38-41$ °C, mit 79 % Ausbeute (bezogen auf Malondiamid beträgt die Ausbeute 40 %).

Eingegangen am 25. Mai 1966 [Z 248]

[1] A. Santos, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1966.

[2] Z. Arnold, Coll. czechoslov. chem. Commun. 24, 4048 (1959).

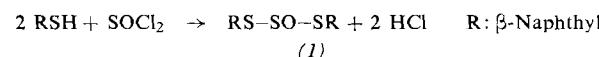
[3] H. Wagner, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1966.

Darstellung des Bis-β-naphthyltrisulfan-2-oxids

Von Prof. Dr. P. W. Schenk, Dr. R. Steudel und
 Dipl.-Chem. J. Bilal

Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
 Technische Universität Berlin

Als einen stabilen Vertreter substituierter Sulfanoxide konnten wir jetzt das Bis-β-naphthyltrisulfan-2-oxid (1) darstellen. Die Verbindung entsteht neben $(C_{10}H_7)_2S_2$ in etwa 10 % Ausbeute bei der Kondensation von Naphthalin-2-thiol mit Thionylchlorid (Molverhältnis 2:1) in wasserfreiem Äther bei -20 °C:

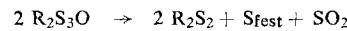


Sie ist ein gelbes, in Äther unlösliches, kristallines Pulver vom $F_p = 115-118$ °C (Zers.). Die Elementaranalyse und die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol bestätigen die angegebene Formel.

Im IR-Spektrum (in KBr) zeigt die starke Bande bei 1118 cm^{-1} die (SO)-Valenzschwingung der an zwei Schwefelatome gebundenen Thionylgruppe an. Wasserfreier Jodwasserstoff reduziert die Verbindung bei 20 °C quantitativ nach



Das entstandene Trisulfan wurde IR-spektroskopisch identifiziert. Bei 130 °C zerfällt das Bis-β-naphthyltrisulfan-2-oxid quantitativ nach



Bei Raumtemperatur ist die Verbindung mehrere Tage haltbar. Diese gegenüber Polyschwefeloxiden und Polysulfanoxiden hohe Beständigkeit führen wir auf die sterische Behinderung der Disproportionierung durch die großen Substituenten zurück.

Eingegangen am 31. Mai 1966 [Z 254]