

Oxidation von Sulfoxiden mit Hydroperoxiden

Von Dr. L. Kuhnen

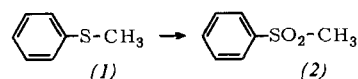
Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG., Marl

Herrn Professor F. Broich zum 60. Geburtstag gewidmet

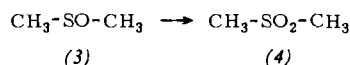
Organische Hydroperoxide oxidieren Sulfide zu Sulfoxiden. Die Verwendung des Oxidationsmittels im Überschuß führt nicht zur Bildung der Sulfone^[1].

Sulfide und Sulfoxide lassen sich aber durch molare Mengen organischer Hydroperoxide in Gegenwart von Vanadin-, Molybdän- oder Titanverbindungen mit fast quantitativen Ausbeuten zu Sulfonen oxidieren. Die Sulfide und Sulfoxide, gegebenenfalls in Benzol, Äthylacetat oder Äthanol gelöst, werden nach Zugabe des Katalysators langsam bei 50 bis 70 °C mit dem organischen Hydroperoxid versetzt. Die Umsetzung, die z.T. stark exotherm verläuft, ist beendet, sobald im Reaktionsgemisch jodometrisch nur noch Spuren Peroxid nachzuweisen sind. Die Sulfone werden durch Kristallisation oder Destillation isoliert.

So bildet sich bei der Oxidation von Thioanisol (1) in Benzol mit tert.-Butylhydroperoxid in Anwesenheit von MoO₂-Acetylacetonat Methylphenylsulfon (2) mit 98 % Ausbeute.



Aus Dimethylsulfoxid (3) entsteht durch Oxidation mit Cumolhydroperoxid in Gegenwart von Vanadinpentoxid Dimethylsulfon (4) mit 91 % Ausbeute.



Ungesättigte Sulfide wie n-Butyl-allylsulfid oder Diallylsulfid lassen sich selektiv zu den ungesättigten Sulfonen oxidieren.

Die Reaktionen verlaufen, im Gegensatz zu bekannten Oxidationsverfahren, ohne Anwesenheit oder Bildung von Wasser oder Carbonsäuren.

Eingegangen am 28. April 1966 [Z 225]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] L. Bateman u. K. R. Hargrave, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 224, 389, 399 (1954); K. R. Hargrave, ibid. Ser. A 235, 55 (1956).

Kondensationsprodukte aus Quadratsäure und Azulen-Kohlenwasserstoffen

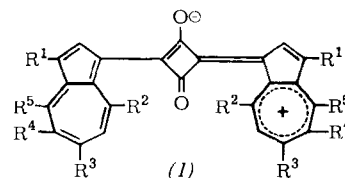
Von Dr. W. Ziegenbein und Dr. H.-E. Sprenger

Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG., Marl

Herrn Professor F. Broich zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Umsetzung von Quadratsäure (Dihydroxycyclobutendion), z. B. in Butanol, mit Azulen oder dessen Homologen^[1] sind überraschend glatt Kondensationsprodukte erhältlich, denen wir auf Grund der Elementaranalyse und spektroskopischer Daten^[2] die polare Grenzformel (1) zuordnen, in

Analogie zu Produkten, die von anderen Autoren aus Quadratsäure und Pyrrolen, Resorcin und Phloroglucin synthetisiert wurden^[3].



(a): R¹=R²=R³=R⁴=R⁵=H, Zers. > 240 °C

(b): R¹=R²=CH₃; R⁴=(CH₃)₂CH; R³=R⁵=H, Zers. > 245 °C

(c): R¹=R⁴=H; R²=R³=R⁵=CH₃, schmilzt nicht bis 350 °C

Die Verbindungen (1a)–(1c) fallen als metallisch-grün glänzende, schwerlösliche Kristalle an. Die Lösungen der Verbindungen in Dimethylformamid oder Benzonitril sind intensiv blau bis grün.

Darstellung von (1a)

Ein Gemisch von 1,92 g (0,015 Mol) Azulen, 0,86 g (0,007 Mol) Quadratsäure, 60 ml Butanol und 40 ml Benzol wird 5–7 Std. unter ständiger Entfernung des Reaktionswassers unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen des Gemisches auf 1/3 des Volumens saugt man die ausgeschiedenen Kristalle ab und wäscht sie mit Methanol und Petroläther. Nach dem Trocknen verbleiben 2,25 g (90 %), die durch Lösen in heißem Benzonitril und Ausfällen mit Äther gereinigt werden. λ_{max} = 680 mμ (ε = 110000), 460 (3450), 394 (7550), 366 (9500), 311 (17200), 284 (18500) (Chloroform).

Analog erhält man (1b) und (1c), letzteres kann durch Lösen in warmer, konz. Schwefelsäure und Ausfällen mit Äthanol gereinigt werden.

(1b): λ_{max} = 770 mμ (ε = 132000), 440 (10400), 384 (7780), 316 (16400) (Chloroform);

(1c): λ_{max} = 720, 465, 405, 380, 316, 262 mμ (Chloroform).

Eingegangen am 10. Februar 1966 [Z 165]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] Wir danken Professor K. Hafner, Darmstadt, und Dr. E. Klein (Dragoco, Holzminden) für Azulenpräparate.

[2] Für die Aufnahme und Interpretation der UV- und IR-Spektren danken wir Frau Dr. Th. Böhm-Göbl und Herrn G. Peitscher.

[3] A. Treibs u. K. Jacob, Angew. Chem. 77, 680 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 694 (1965).

Kondensationsprodukte aus Quadratsäure und tertiären aromatischen Aminen

Von Dr. H.-E. Sprenger und Dr. W. Ziegenbein

Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG., Marl

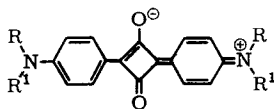
Herrn Professor F. Broich zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit Phenolen (Resorcin, Phloroglucin) und reaktionsfähigen Pyrrolen bildet Quadratsäure (Dihydroxycyclobutendion) tieffarbige Kondensationsprodukte, denen eine p-chinoide Struktur bzw. eine Betain-Konstitution^[1] zugeschrieben wird.

Wir fanden, daß auch tert. aromatische Amine als nucleophile Partner mit Quadratsäure glatt kondensieren, wobei sich intensiv blaue bis grüne, hochschmelzende Produkte bilden, denen wir auf Grund der Elementaranalyse und spektroskopischer Befunde^[2] und in Analogie zu den Kondensations-

produkten aus Quadratsäure und Pyrrolen die polaren Strukturen (1a) bis (1d) zuschreiben, die als Grenzformeln aufzufassen sind.

Die Verbindungen sind in Alkohol oder Äther sehr wenig löslich, besser in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid.



	R	R ¹	Fp [°C]
(1a)	—CH ₃	—CH ₃	276
(1b)	—(CH ₂) ₂ OH	—(CH ₂) ₂ OH	Zers. > 230
(1c)	—CH ₂ —C ₆ H ₅	—CH ₂ —C ₆ H ₅	274–276 (Zers.)
(1d)	—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —		Zers. > 250

Darstellung von (1a)

11,4 g Quadratsäure (100 mMol) und 24,2 g (200 mMol) N,N-Dimethylanilin werden zusammen mit 150 ml n-Butanol und 60 ml Benzol so lange unter Rückfluß erhitzt, bis insgesamt 3,6 ml Wasser azeotrop abdestilliert sind. Das Gemisch wird tiefblau. Nach Abkühlen auf 20 °C wird das Kondensationsprodukt, das in Form kleiner blauer Kristalle ausfällt, abfiltriert und mehrfach mit Petroläther (Siedebereich 35–45 °C) gewaschen. Man erhält 19,2 g (60 %). $\lambda_{\max} = 628, 414, 389, 366, 306, 263 \text{ m}\mu$ (Chloroform).

Analog können die Verbindungen (1b)–(1d) hergestellt werden. (1d) läßt sich aus Äthylenglykol umkristallisieren.

(1b), Hauptabsorptionsbande: 640 m μ (Methanol)

(1c), $\lambda_{\max} = 624, 417, 387, 367, 306, 261 \text{ m}\mu$ (Chloroform)

(1d), Hauptabsorptionsbande: 621 m μ (Methanol).

Eingegangen am 18. Februar 1966 [Z 166]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] A. Treibs u. K. Jacob, Angew. Chem. 77, 680 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 694 (1965).

[2] Wir danken Frau Dr. Th. Böhm-Göbl und Herrn G. Peitscher für die Aufnahme und Deutung der UV- und IR-Spektren.

Anlagerung von Epoxiden an Δ^2 -Imidazoline

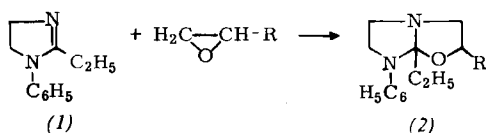
Von Dr. R. Feinauer

Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG., Marl

Herrn Professor F. Broich zum 60. Geburtstag gewidmet

Epoxide reagieren mit cyclischen Iminoestern unter Bildung von Dioxazabicycloalkanen^[1]. Die Anlagerung von Epoxiden an cyclische Iminothioester verläuft prinzipiell ähnlich, doch führt bei den Δ^2 -Thiazolinen eine Folgereaktion zu 2,5-disubstituierten Δ^2 -Oxazolinen^[2].

Wir untersuchten die Reaktion von Epoxiden mit cyclischen Amidinen und fanden, daß sich aus Epoxiden und N-Phenyl-



R	Reakt.-Temp. [°C]	Dauer [Std.]	(2), Ausb. [%]	(2), Kp [°C]	(2), Kp [Torr]	n_D^{20}
H—	140	7	18	107–108	0,2	1,5615
CH ₃ —	125	6	79	114–115	0,4	1,5519
C ₆ H ₅ —	150	5	92	171–172	0,2	1,5920
C ₆ H ₅ OCH ₂ —	150	6	86	174–176	0,05	1,5800
Allyl-OCH ₂ —	150	5	85	135–136	0,05	1,5428
Lauryl-OCH ₂ —	150	5	66	212–213	0,1	1,5071

Δ^2 -imidazolin (1) in glatter Reaktion 4-Oxa-1,6-diazabicyclo[3.3.0]octane (2) bilden.

Man erhitzt die Komponenten ohne Lösungsmittel auf die in der Tabelle angegebenen Temperaturen und isoliert die gebildeten 4-Oxa-1,6-diazabicyclo[3.3.0]octane durch Destillation.

An Stelle der Epoxide können auch cyclische Carbonate von 1,2-Diolen eingesetzt werden, da sie unter den Reaktionsbedingungen CO₂ abspalten und in Epoxide übergehen.

Die Produkte sind zähflüssige, meist gelbliche Öle, die durch wäßrige Säuren oder wäßriges Alkali leicht verseift werden. Ihre Strukturen wurden durch Elementaranalyse, IR-Spektren und Abbaureaktionen bewiesen.

Eingegangen am 7. Juli 1966 [Z 287]

[1] R. Feinauer u. W. Seeliger, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] R. Feinauer, Angew. Chem. 78, 938 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 10 (1966).

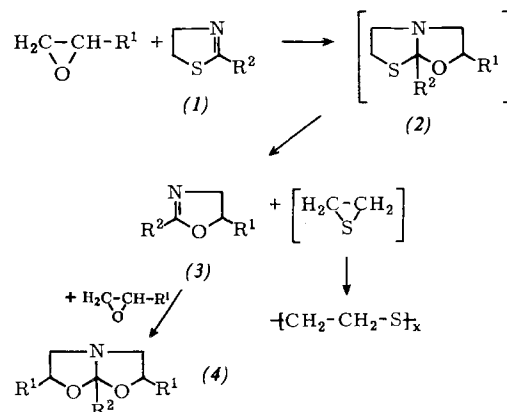
Synthese von Δ^2 -Oxazolinen durch Reaktion von Epoxiden mit Δ^2 -Thiazolinen

Von Dr. R. Feinauer

Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG., Marl

Herrn Professor F. Broich zum 60. Geburtstag gewidmet

Epoxide lagern sich an Δ^2 -Oxazoline unter Bildung von 4,6-Dioxa-1-aza-bicyclo[3.3.0]octanen (4) an^[1]. Bei der Umsetzung von Epoxiden mit Δ^2 -Thiazolinen (1) erhielten wir dagegen 2,5-disubstituierte Δ^2 -Oxazoline (3) und deren Umsetzungsprodukte mit überschüssigem Epoxid. Wir nehmen an, daß sich intermediär die 1:1-Anlagerungsverbindungen (2) bilden, die unter Abspaltung von Äthylensulfid (oder Polyäthylensulfid) in die 2,5-disubstituierten Δ^2 -Oxazoline (3) übergehen. Je nach Reaktionsdauer und Epoxidmenge können diese zu 4,6-Dioxa-1-aza-bicyclo[3.3.0]octanen (4) weiterreagieren.



R ¹	R ²	(3), Fp [°C] Kp [°C/ Torr]	n_D^{20}	Ausb. [%]
—CH ₂ —O—C ₆ H ₅	—CH ₃	60		26,2
—CH ₂ —O—C ₆ H ₅	—C ₂ H ₅	39–40		29,3
—CH ₂ —O—C ₆ H ₅	—C ₃ H ₇	47–48		27
—CH ₂ —O—C ₆ H ₅	—C ₆ H ₅	75–77		19,8
—CH ₂ —O—CH ₂ —CH=CH ₂	—CH ₃	56–58/0,2	1,4651	21,0 [a]
—CH ₂ —O—CH ₂ —CH=CH ₂	—C ₃ H ₇	57–58/0,05	1,4663	10,4
—CH ₂ —O—C ₁₂ H ₂₅	—CH ₃	154–160/0,15	1,4539	8,8
—C ₆ H ₅	—C ₂ H ₅	77–80/0,07	1,5364	22,9

[a] Hier wurde mit 22,3 % Ausbeute (bezogen auf Epoxid) die Verbindung (4), Kp = 126–127 °C/0,3 Torr, $n_D^{20} = 1,4768$, erhalten.