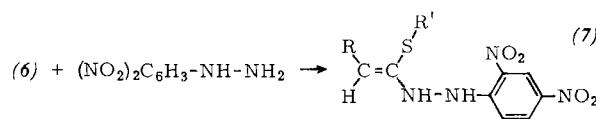


Eine neue Synthese von Ketenmercaptalen

Von Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. R. Engler und Dr. H. Hartung

Institut für Organische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg

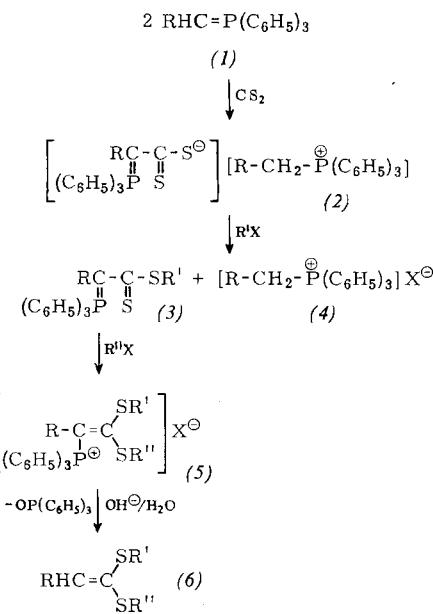
Die stabilen Ylide Diphenylmethyliden- und Fluorenylidenphosphoran reagieren mit Schwefelkohlenstoff zu polymeren oder dimeren Thioketenen^[1].



Die Elementaranalyse ergibt für alle Verbindungen die richtigen Werte. Die IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten der in der Tabelle aufgeführten Verbindungen stehen im Einklang mit den angegebenen Strukturen.

R	(2) Ausb. (%)	(3) R'	Fp (°C)	Ausb. (%)	(5) R'X	Fp (°C)	Ausb. (%)	(6) Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)
C ₆ H ₅	95	CH ₃	244	93	CH ₃ J	225	96	105–107/0,05	78
		C ₆ H ₅ —CH ₂	216	94	C ₆ H ₅ —CH ₂ Cl	187	90	Fp = 49 °C	82
					CH ₃ J	191	95	154–156/0,2	90
H	96	C ₂ H ₅	196	96	C ₂ H ₅ J	163	95	76–78/12	46
CH ₃	94	C ₂ H ₅	196	96	C ₂ H ₅ J	186	80	87–89/11	70
		C ₆ H ₅ —CH ₂	155	89	C ₂ H ₅ J	179	85	128–130/0,2	71
C ₆ H ₅ —CH ₂ —CH ₂	85	C ₂ H ₅	196	76	C ₂ H ₅ J	212	85	131–133/0,2	79
c-C ₆ H ₁₁	81	C ₂ H ₅	202	90	C ₂ H ₅ J	220	78	90/0,2	46

Setzt man salzfreie Lösungen basischer Alkylidensphosphorane (1)^[2] in Benzol bei Raumtemperatur mit Schwefelkohlenstoff um (Molverh. 2:1), so fallen die unscharf schmelzenden Phosphoniumsalze (2) der α -(Triphenylphosphoranylid)-dithiocarbonsäuren als gelbe stabile Verbindungen aus. Die Salze (2) reagieren in Benzol bei 50 °C mit einem Molekül Alkylhalogenid zu α -(Triphenylphosphoranylid)-dithiocarbonsäureestern (3) und Triphenylalkylphosphonium-Salzen (4), die ungelöst bleiben, während die Verbindungen (3) in Lösung gehen.



Die neuen Ylide (3) werden mit Alkylhalogeniden zu den Phosphoniumsalzen (5) am Schwefel alkaliert. Die Phosphoniumsalze (5) gehen bei alkalischer Hydrolyse in siedender 20-proz. Kalilauge in die Ketenmercaptale (6) über. Die Ketenmercaptale (6) lassen sich durch Behandeln mit HgCl_2 in wäßrigem Medium in Carbonsäuren $\text{RCH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ überführen. Bei der Umsetzung von (6) ($\text{R}' = \text{R}''$) mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in phosphorsaurer Lösung werden 2-(1-Alkylthio-alk-1-enyl)-1-(2,4-dinitrophenyl)hydrazine (7) erhalten^[3].

Eingegangen am 11. August 1966 [Z 348]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] H. Staudinger, G. Rathsam u. F. Kjelsberg, Helv. chim. Acta 3, 853 (1920); A. Schönberg, E. Frese u. K.-H. Brosowski, Chem. Ber. 95, 3077 (1962).

[2] Vgl. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 583 (1965).

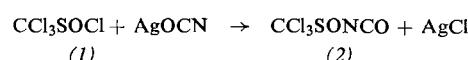
[3] Über den Austausch einer Alkylthiogruppe gegen eine substituierte Aminogruppe berichten erstmals R. Gompper u. W. Töpfl, Chem. Ber. 95, 2871 (1962).

Trichlormethansulfinyl-isocyanat

Von fil. lic. A. Senning

Chemisches Institut der Universität Aarhus (Dänemark)

Im Gegensatz zu anderen aliphatischen Sulfinsäurechloriden lässt sich Trichlormethansulfinsäurechlorid (1)^[1] mit Silbercyanat in siedendem Benzol in Trichlormethansulfinylisocyanat (2), das erste Sulfinsäureisocyanat, überführen. Nach



Filtration der Lösung wird das Benzol abdestilliert und der Destillationsrückstand sofort weiter umgesetzt. Er besteht zu etwa gleichen Teilen aus (1) und (2) sowie Nebenprodukten. Wegen der sehr ähnlichen Siedepunkte von (1) und (2) [36–38 °C/1 Torr für (1) und 42 °C/0,7 Torr für das Azeotrop aus (1) und (2)] lässt sich (2) nicht rein gewinnen.

Mit Wasser entwickelt eine ätherische Lösung des (2) enthaltenden Rohproduktes Kohlendioxid und flüchtige Zerfallsprodukte des nicht isolierbaren Trichlormethansulfinsäureamids, mit Ammoniak erhält man Trichlormethansulfinyl-harnstoff $\text{CCl}_3\text{SONHCONH}_2$ ($\text{Fp} = 162–165$ °C, Zers.), mit Äthanol das Urethanderivat $\text{CCl}_3\text{SONHCOOC}_2\text{H}_5$ ($\text{Fp} = 80–83$ °C).

Da die direkte Reaktion von Amiden mit (1) Schwierigkeiten bereitet, ist (2) ein wertvolles Zwischenprodukt zur Darstellung N-trichlormethansulfinyl-substituierter Verbindungen. Im folgenden sind einige charakteristische IR-Banden^[2] angegeben.

CCl_3SOCl [1]: $\nu_{\text{SO}} = 1190 \text{ cm}^{-1}$; CCl_3SONCO : $\nu_{\text{SO}} = 1190 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NCO}} = 2250 \text{ cm}^{-1}$; $\text{CCl}_3\text{SONHCONH}_2$: $\nu_{\text{SO}} = 1110 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO}} = 1680\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$; $\text{CCl}_3\text{SONHCOOC}_2\text{H}_5$: $\nu_{\text{SO}} = 1110 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO}} = 1740 \text{ cm}^{-1}$; $\text{CCl}_3\text{SONHC}_6\text{H}_5$ [1]: $\nu_{\text{SO}} = 1085\text{--}1095 \text{ cm}^{-1}$.

Eingegangen am 6. und 17. Oktober 1966 [Z 350]

[1] U. Schöllkopf u. P. Hilbert, Angew. Chem. 74, 431 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 401 (1962); vgl. A. Senning, Chem. Reviews 65, 385 (1965).

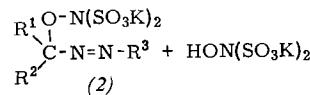
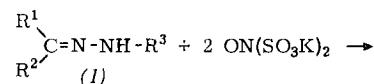
[2] Vgl. G. Kemmler, G. Nonnenmacher, W. Wucherpfennig u. G. Kresze, 8. Europäischer Kongreß für Molekülspektroskopie, Kopenhagen 1965.

Zur Reaktion von Phenylhyazonen mit Dikalium-nitrosobissulfat

Von Prof. Dr. Dr. H.-J. Teuber und Dipl.-Chem. K.-H. Dietz

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main

Dikalium-nitrosobissulfat, $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, reagiert mit Phenolen zu chinitrolartigen Substitutionsprodukten^[1], die spontan oder säurekatalysiert in Chinone und Dikalium-imidobissulfat, $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$, zerfallen. Phenylhydrazone (1) ($\text{R}^1 = \text{H}$, Alkyl, Aryl, $\text{R}^2 = \text{Alkyl, Aryl}$, $\text{R}^3 = \text{Aryl}$) reagieren nach Dehydrierung am Stickstoff zu gelben, vorzüglich kristallisierten Azoverbindungen (2).



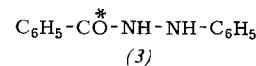
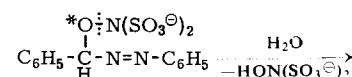
Reaktionsbedingungen: 5 mmol Phenylhydrazone in 120 ml Aceton und 10 mmol Dikalium-nitrosobissulfat in 120 ml Wasser + 0,5 g Natriumacetat werden zu einer orangefarbenen Lösung vereinigt, die nach etwa 10 min bei 50 °C auf die Hälfte eingeengt, mit Äther gewaschen und dann eingetrocknet wird. Methanol-Extraktion des Rückstands, Eindampfen und Umkristallisieren aus 80-proz. Äthanol liefern die gelbe, im Kristall Lösungsmittel enthaltende Verbindung (2) in fast quantitativer Ausbeute.

In gleicher Weise lassen sich die Phenylhydrazone von Furufol, Zimtaldehyd, Salicylaldehyd, o-Chlorbenzaldehyd, o-, m-, p-Nitrobenzaldehyd, Aceton, Benzophenon, Acetophenon, Isobutyraldehyd, Cyclohexanon und Cyclopentanon zu (2) umsetzen; auch der Substituent im Hydrazonrest [2,3-, 2,4-, 2,5-($\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, 2-ClC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 4-(CH₃)₂C₆H₄] läßt sich variieren. Eine 2-Nitrophenyl-, 2,4-Dinitrophenyl- oder Benzolsulfonylgruppe im Hydrazonrest unterbindet die Reaktion aber, ebenso der Ersatz des an Stickstoff gebundenen Wasserstoffs durch eine Methylgruppe; auch Semicarbazone reagieren nicht.

Die Dikalium-N-(phenylazo-alkoxy)imidobissulfate (2) entsprechen den bekannten, durch Autoxidation gebildeten Phenylazoalkyl-hydroperoxiden ((2) mit $-\text{OOH}$ statt $-\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$)^[2], den mit Bleitetraacetat erhaltenen Phenylazocarbonilacetaten ((2): $-\text{OAc}$ statt $-\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$)^[3] sowie den mit Benzoylperoxid^[4], Salpetriger Säure^[5] oder Diazoniumsalzen (Formazan-Bildung) gewonnenen Produkten. Die Azo-Konstitution für (2) folgt aus den fast identischen UV-Spektren (λ_{max} in Methanol: 400, 265–270, 215–218 m μ ; $\log \epsilon = 2,7, 4,7, 4,8$) sowie aus der Instabilität entsprechender Alkylazo-Derivate ((2) mit $\text{R}^3 = \text{Alkyl}$). Eine Substitution an den Gruppen R¹, R² oder R³ durch den

Nitrosobissulfat-Rest ist auf Grund des NMR-Spektrums auszuschließen. Mit Natriumdithionit, Zink/Essigsäure oder an Pd/BaSO₄ aktiviertem Wasserstoff werden – wie bei den Phenylazo-hydroperoxiden – die Hydrazone (1) zurückgebildet. Für die Osotriazolbildung aus Osazonen^[6] ist möglicherweise eine (2) entsprechende Zwischenstufe anzunehmen.

Verbindung (2), mit $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$, zersetzt sich in wässriger Lösung bei 90 °C in 1/2 Std. zu Benzoësäure-phenylhydrazid (3) und Hydroxylimidobisschwefelsäure^[6,7]; außerdem entstehen Benzoësäure und Phenylhydrazin. Die Zersetzung in ¹⁸O-haltigem Wasser zeigt, daß 6% des Sauerstoffs des Säurehydrazids aus dem Wasser stammen (das einmal gebildete Hydrazid (3) tauscht mit Wasser nicht aus!). Das mit ¹⁸ON(SO₃K)₂^[8] gewonnene Substitutionsprodukt (2) liefert nach der Zersetzung hingegen ein Benzoësäure-phenylhydrazid (3), dessen Sauerstoff zu mehr als 70% aus der Nitrosobissulfat-Gruppe stammt, woraus auf folgenden Mechanismus geschlossen werden darf:



Die hydrolytische Abspaltung des Nitrosobissulfat-Restes verläuft am chinitrolartigen Substitutionsprodukt des 1-Methyl-2-naphthols analog^[9].

Die unvollständige Markierung von (3) könnte außer auf einer Hydrolyse der C–O- statt der O–N-Bindung darauf beruhen, daß der Nitrosobissulfat-Rest in (2) zum Teil über den Stickstoff an den organischen Rest gebunden ist. – Die aus o-Chlorbenzaldehyd über (1) → (2) → (3) nach weitergehender Hydrolyse letzten Endes gebildete o-Chlorbenzoësäure zeigt die gleiche Markierung wie das o-Chlorbenzoësäure-phenylhydrazid.

Eingegangen am 9. August 1966, ergänzt am 17. November 1966 [Z 333]

[1] H.-J. Teuber u. W. Rau, Chem. Ber. 86, 1036 (1953); H.-J. Teuber u. N. Götz, ibid. 89, 2654 (1956); H.-J. Teuber u. G. Thaler, ibid. 92, 667 (1959).

[2] K. H. Pausacker, J. chem. Soc. (London) 1950, 3478; R. Criegee u. G. Lohaus, Chem. Ber. 84, 219 (1951).

[3] D. C. Iffland, L. Salisbury u. W. R. Schafer, J. Amer. chem. Soc. 83, 747 (1961).

[4] J. T. Edward u. S. A. Samad, Canad. J. Chem. 41, 1638 (1963).

[5] E. Bamberger u. W. Pemsel, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 347 (1903).

[6] H.-J. Teuber u. G. Jellinek, Chem. Ber. 85, 95 (1952).

[7] Die Ausbeute an Benzoësäure-phenylhydrazid beträgt nur 20 bis 30%, weil leicht Hydrolyse zu Benzoësäure und Phenylhydrazin eintritt; beim o-Chlorbenzoësäure- und Zimtsäure-phenylhydrazid beträgt die Ausbeute 71% bzw. 85%.

[8] H.-J. Teuber u. K.-H. Dietz, Angew. Chem. 77, 913 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 871 (1965).

[9] H.-J. Teuber u. N. Götz, Chem. Ber. 89, 2654 (1956), dort S. 2662, unten. – Die Chinol-Carbonylgruppe muß hier allerdings durch den p-Nitrophenylhydrazon-Rest blockiert sein.

Die Kristallstruktur des Hittorfischen Phosphors

Von Dipl.-Chem. H. Thurn und Prof. Dr. H. Krebs

Laboratorium für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

Der rote (Hittorfische^[1]) Phosphor kristallisiert monoklin, Raumgruppe P2/c, $a = 9,19$, $b = 9,13$, $c = 22,55 \text{ kX}$, $\beta = 106,1^\circ$, mit 84 Atomen in der Elementarzelle.