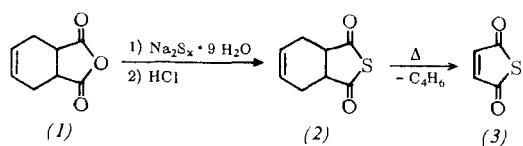


Darstellung von Maleinsäure-thioanhydrid [**]

Von H. D. Scharf und M. Verbeek [**]

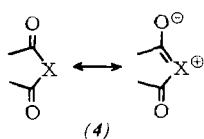
Versuche, das Maleinsäure-thioanhydrid (3) herzustellen, waren bisher erfolglos^[1]. Es gelang uns nun, ein Verfahren zur Darstellung dieser Substanz zu finden und deren Eigenchaften zu studieren^[2].



Ausgehend vom leicht zugänglichen 1,2,3,6-Tetrahydrophthalic anhydrid (1) stellten wir das bisher unbekannte Thio-Derivat (2) auf folgende Weise dar: (1) wird sofort mit $\text{Na}_2\text{S}_x \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ in einer Reibschale verrieben und danach in 10-proz. Salzsäure gegossen. Das entstandene (2) wird mit Äther extrahiert. Vakuumdestillation ergibt (2) mit 40 bis 50 % Ausbeute, $K_p = 81-83 \text{ }^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$ ^[3]. (2) erstarrt zu farblosen Kristallen, die bei $29 \text{ }^\circ\text{C}$ schmelzen^[3]. Die Substanz ist schwer löslich in Toluol, woraus sie bei Raumtemperatur umkristallisiert werden kann. Bei der Behandlung mit einer wässrigen Suspension von Quecksilber(II)-oxid geht (2) in die bekannte *cis*-1,2,3,6-Tetrahydrophthalic acid über. Die Carbonylschwingung im IR-Spektrum von (2) (in CHCl_3) liegt bei 1710 cm^{-1} und ist gegenüber der von (1) um 70 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen verschoben.

Die thermische Retrodienspaltung von (2) bei 430 bis $450 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem elektrisch beheizten Quarzrohr ($2,5 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$) mit Stickstoff als Trägergas (zwischen 6,0 und 6,2 Liter/Std.)

führt zum Maleinsäure-thioanhydrid (3). Umsatz ca. 50 %, Selektivität > 90 %. Das Reaktionsgemisch besteht aus geringen Mengen Zersetzungspunkten sowie hauptsächlich aus (2) und (3), die durch Destillation getrennt werden. Das zurückgewonnene (2) wird wieder zur Spaltung eingesetzt. (3) siedet bei $72-74 \text{ }^\circ\text{C}/10 \text{ Torr}$ ^[3]. Es erstarrt zu blaßgelben, durchscheinenden Kristallen, $F_p = 28 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[3]. Die Substanz färbt sich an der Luft unter Verflüssigung stark braungelb und ist feuchtigkeitsempfindlich. UV-Absorption (in *n*-Hexan): $318 \text{ nm} (\epsilon = 620)$, $230 \text{ nm} (\epsilon = 9300)$. NMR-Spektrum (CDCl_3 , Tetramethylsilan als innerer Standard): Das Singulett der beiden Protonen liegt bei $\tau = 2,8$ (Maleinsäureanhydrid: $\tau = 2,85$). IR-Spektrum (CHCl_3): (3) zeigt eine, für Anhydride typische Aufspaltung ($\Delta\bar{\gamma} = 40 \text{ cm}^{-1}$) der Carbonylschwingung bei 1690 cm^{-1} (starke Intensität) und 1730 cm^{-1} (schwache Intensität). Diese Schwingungen sind gegenüber denen des Maleinsäureanhydrids ($\Delta\bar{\gamma} = 70 \text{ cm}^{-1}$) bei 1780 cm^{-1} (starke Intensität) und 1850 cm^{-1} (schwache Intensität)^[4] jeweils um ca. 100 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen verschoben.



Die größere Aufspaltung der Carbonylbanden im IR-Spektrum des Maleinsäureanhydrids ist nach *Mirone* und *Chiorboli*^[5] auf die Beteiligung polarer Grenzstrukturen (4) zu-

rückzuführen. In (3) muß die Beteiligung solcher polarer Resonanzformen also gering sein.

Eingegangen am 19. Juli 1967 [Z 574]

[**] Dr. H.-D. Scharf und cand. chem. M. Verbeek
Organisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[**] Wir danken Herrn Prof. Dr. F. Korte für die Unterstützung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe.

[1] R. Mayer, G. Daebritz, G. Ullrich, H. Werner, G. Ulbricht u. K. Gewalt, J. prakt. Chem. 21, 80 (1963).

[2] Während unserer Arbeiten wurde ein US.-Patent [T. J. Jennings, US.-Pat. 3265712 (9. August 1966), Chem. Abstr. 65P, 12113a (1966)] publiziert, nach dem (3) neben Maleinsäureanhydrid und anderen Produkten bei der katalytischen Gasphasenoxidation von Thiophen mit 20 bis 27 % Ausbeute gebildet wird.

[3] Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

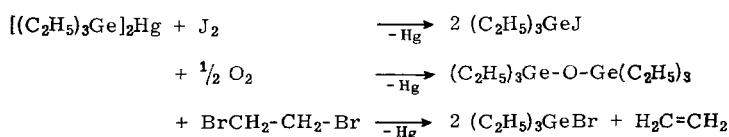
[4] W. G. Dauben u. W. W. Epstein, J. org. Chemistry 24, 1595 (1959); L. J. Bellamy, B. R. Connelly, A. R. Philpotts u. R. L. Williams, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 563 (1960).

[5] P. Mirone u. P. Chiorboli, Spectrochim. Acta 18, 1425 (1962).

Addition von R_3Ge - und R_3Si -Radikalen an Mehrfachbindungen [**]

Von K. Kühlein, W. P. Neumann und H. P. Becker [**]

Die Verbindungen $(\text{R}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$ (1), die thermisch recht beständig sind, setzen sich schon bei Raumtemperatur rasch und exotherm mit Radikalfängern um, z.B.^[1, 2]:



Daraus folgt, daß ein induzierter Zerfall der Verbindungen (1) möglich ist, bei dem intermedial Trialkylgermyl-Radikale auftreten. Diese wurden ESR-spektroskopisch nachgewiesen^[3].

Wir fanden nun, daß (1), $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ^[4], auch leicht mit Verbindungen reagiert, die $\text{C}=\text{C}$ -, $\text{C}\equiv\text{C}$ - oder $\text{N}=\text{N}$ -Gruppen enthalten. Stets addieren sich Triäthylgermyl-Gruppen unter Hg-Abscheidung an das ungesättigte System. Gleichartig setzten wir die Silylverbindung $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{Hg}$ (2) um^[5, 6]. Die Tabellen 1 und 2 bringen eine Auswahl der dargestellten Verbindungen.

Wir setzten 10 mmol der in den Tabellen angegebenen Verbindungen mit 10 mmol (1) bzw. (2) unter den aufgeführten Bedingungen um. Dann wurde vom ausgeschiedenen Hg abgehebelt, bei destillierbaren Produkten durch Fraktionierung und präparative Gaschromatographie, bei festen durch Kristallisation aus Äthanol bzw. Octonitrol aufgearbeitet. Alle Addukte sind durch $\text{C}, \text{H}, \text{N}$ -Analysen und IR-Spektren identifiziert worden, ein großer Teil auch durch Hydrolyse mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) oder durch Umsetzung mit Acylchloriden.

Die Ausbeuten sind meistens sehr gut. Mitunter konkurrieren Polymerisations- und Abstraktionsreaktionen, mit Phenylacetylen tritt nur Polymerisation auf. Während normalerweise nur 1,2-Addition zu beobachten ist, fanden wir mit Äthylentetracarbonsäure-ester und mit α -Cyan- β -methylcrotonsäure-ester 1,4-Addition zu den entsprechenden Ketenacetalen.

Zumindest ein Teil der Additionen verläuft radikalisch: Während der vier Umsetzungen mit Acetylendicarbonsäure-

Tabelle 1. Addition von $(C_2H_5)_3Ge$ -Gruppen an Mehrfachbindungen; $R = C_2H_5$, $X = (C_2H_5)_3Ge$.

Reaktionspartner für (1)	Reaktionsbedingungen (°C/min)	Struktur	Produkt		Ausb. (%)
				Eigenschaften	
$ROOC-C\equiv C-COOR$	110/120	$ROOC-CX=CX-COOR$	farbl. Flüssigkeit, $K_p = 129 \text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-3} \text{ Torr}$	78	
$HC\equiv C-COOCH_3$	90/1500	$H-CX=CX-COOCH_3$	farbl. Flüssigkeit, $K_p = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}/0,7 \text{ Torr}$	55	
$(ROOC)_2C=C(COOR)_2$	80/1800	$(ROOC)_2CX-C(COOR)=C(OX)-OR$	schwachgelbes Öl	95	
$ROOC-N=N-COOR$	0/15	$ROOC-NX-NX-COOR$	farbl. Flüssigkeit, $K_p = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-4} \text{ Torr}$	95	
$C_6H_5-N=N-C_6H_5$	160/10	$C_6H_5-NX-NX-C_6H_5$	farbl. Krist., $F_p = 56 \text{ }^{\circ}\text{C}$	85	
$C_6H_5-C\begin{array}{c} N=N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \quad N \end{array}C-C_6H_5$	110/100		rotes Öl	80	

Tabelle 2. Addition von $(CH_3)_3Si$ -Gruppen an Mehrfachbindungen. $R = C_2H_5$, $Y = (CH_3)_3Si$.

Reaktionspartner für (2)	Reaktionsbedingungen (°C/min)	Struktur	Produkt		Ausb. (%)
				Eigenschaften	
$(ROOC)_2C=C(COOR)_2$	20/240 [a]	$(ROOC)_2CY-C(COOR)=C(OY)-OR$	gelbes Öl	95	
$(CH_3)_2C=C(CN)COOR$	80/800	$(CH_3)_2CY-C(CN)=C(OY)-OR$	gelbes Öl	70	
$ROOC-C\equiv C-COOR$	20/5	$ROOC-CY=CY-COOR$	farbl. Rhomben, $F_p = 68 \text{ }^{\circ}\text{C}$	60	
$H-C\equiv C-COOCH_3$	80/5	$H-CY=CY-COOCH_3$	farbl. Flüssigkeit, K_p ca. $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [c]	30	
$ROOC-N=N-COOR$	-10/15 [b]	$ROOC-NY-NY-COOR$	farbl. Flüssigkeit, $K_p = 58 \text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-4} \text{ Torr}$	95	
$C_6H_5-N=N-C_6H_5$	160/10	$C_6H_5-NY-NY-C_6H_5$	farbl. Nadeln, $F_p = 108 \text{ }^{\circ}\text{C}$	90	

[a] In Benzol. [b] In Toluol. [c] Nur durch präparative Gaschromatographie isoliert, K_p geschätzt.

ester und Äthylentetracarbonsäure-ester treten ESR-Signale^[3] auf.
Eingegangen am 13. und 28. Juli 1967 [Z 576]

[*] Dr. K. Kühlein, Prof. Dr. W. P. Neumann und cand. rer. nat. H. P. Becker
Institut für Organische Chemie der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[**] Teilweise vorgetragen von W. P. Neumann in einem Colloquium der Harvard-University, Cambridge/Mass., USA, am 7. Juni 1967.

[1] K. Kühlein, Diplomarbeit, Universität Gießen, 1963; zitiert unter [2] und bei W. P. Neumann u. K. Kühlein, Liebigs Ann. Chem. 683, 1 (1965).

[2] Gleichzeitig und unabhängig stießen auch N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaeu u. E. N. Gladishev, Doklady Akad. Nauk SSSR 151, 1326 (1963), auf diese Verbindungen.

[3] Wir danken den Herren Prof. A. Scharmann und cand. phys. G. Born für diese Messungen.

[4] Dargestellt nach [1] gemäß

$(C_2H_5)_3GeH + HgEt_2 \rightarrow [(C_2H_5)_3Ge]_2Hg + 2 C_2H_6$
ohne Lösungsmittel unter Luftausschluß bei $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, dann zur Vervollständigung der Äthanentwicklung bei $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Ge-H-Frequenz bei 2006 cm^{-1} ist danach verschwunden.

[5] Dargestellt nach E. Wiberg, O. Stecher, H. J. Andraschek, L. Kreuzbichler u. E. Staude, Angew. Chem. 75, 516 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 507 (1963).

[6] Über andere Reaktionen dieser Verbindung berichteten C. Eaborn, E. A. Jackson u. R. W. Walsingham, Chem. Commun. 1965, 300; A. G. Beaumont, R. W. Bott, C. Eaborn u. R. A. Jackson, J. organometal. Chem. 6, 671 (1966); dort weitere Zitate.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Der photographische Fundamentalprozeß in Silberhalogenid-Kristallen

Von W. F. Berg^[*]

Der latente Bild-Zustand in Silberhalogenid-Kristallen erhöht die Geschwindigkeit der Reduktion der Silberhalogenide zu metallischem Silber im Entwickler. Es handelt sich also um einen Katalysator.

In Analogie zur sichtbaren Photolyse der Silberhalogenide nimmt man an, daß der latente Bild-Zustand in einer Anhäufung von Elektronen und Silberionen besteht, über deren Aggregatzustand man noch immer spekuliert. Die Absorption von nur vier Quanten in einem Kristall genügt, um diesen Zustand zu erzeugen.

Die einfachste Vorstellung ist, den Aufbau des latenten Bildes als die Bildung einer neuen festen Phase zu betrachten. Die wichtigsten Bestandteile dieser Vorstellung sind:

[*] Prof. Dr. W. F. Berg
Eidgenössische Technische Hochschule,
Photographisches Institut
CH-8006 Zürich, Clausiusstraße 25 (Schweiz)

a) Der Aufbau des Zustandes ist eine Aggregation von Silberatomen, die in den einzelnen Mikrokristallen einer Emulsion als unabhängiger Prozeß stattfindet.

b) Der Aufbau ist also ein Mehrstufen-Prozeß: mehrere Quanten sind notwendig.

c) Dem Aufbau entspricht ein gegenläufiger Prozeß: die Regression.

d) Latentes Bild tritt an der Oberfläche und im Inneren der Kristalle auf.

e) Kristallisationskeime – durch chemische Behandlung oder durch Vorbelichtung entstanden – spielen eine wesentliche Rolle.

f) Wettbewerb zwischen verschiedenen günstigen Keimen ist wichtig. Es kommen oft mehrere Keimstellen in einem Mikrokristall vor. Diese treten miteinander in Wettbewerb um die Substanz des latenten Bildes.

Diese einfachen Vorstellungen genügen, um die Mehrzahl der photographischen Effekte, wie Reziprozitätsfehler und ihre Temperaturabhängigkeit, zu beschreiben.

Zur Erklärung des Aggregationsprozesses sind mehrere Mechanismen vorgeschlagen worden: