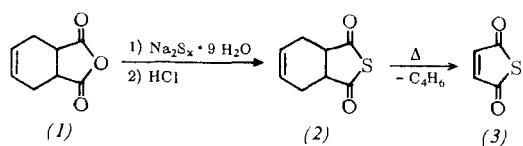


## Darstellung von Maleinsäure-thioanhydrid [\*\*]

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

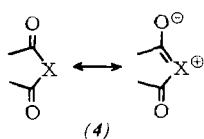
Versuche, das Maleinsäure-thioanhydrid (3) herzustellen, waren bisher erfolglos<sup>[1]</sup>. Es gelang uns nun, ein Verfahren zur Darstellung dieser Substanz zu finden und deren Eigenchaften zu studieren<sup>[2]</sup>.



Ausgehend vom leicht zugänglichen 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäure-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,  $K_p = 81-83 \text{ }^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$ <sup>[3]</sup>. (2) erstarrt zu farblosen Kristallen, die bei  $29 \text{ }^\circ\text{C}$  schmelzen<sup>[3]</sup>. 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-Tetrahydrophthalsäure über. Die Carbonylschwingung im IR-Spektrum von (2) (in  $\text{CHCl}_3$ ) liegt bei  $1710 \text{ cm}^{-1}$  und ist gegenüber der von (1) um  $70 \text{ cm}^{-1}$  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 Zersetzungsprodukten sowie hauptsächlich aus (2) und (3), die durch Destillation getrennt werden. Das zurückgewonnene (2) wird wieder zur Spaltung eingesetzt. (3) siedet bei  $72-74 \text{ }^\circ\text{C}/10 \text{ Torr}$ <sup>[3]</sup>. Es erstarrt zu blaßgelben, durchscheinenden Kristallen,  $F_p = 28 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[3]</sup>. 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 ( $\text{CDCl}_3$ , Tetramethylsilan als innerer Standard): Das Singulett der beiden Protonen liegt bei  $\tau = 2,8$  (Maleinsäureanhydrid:  $\tau = 2,85$ ). IR-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ): (3) zeigt eine, für Anhydride typische Aufspaltung ( $\Delta\bar{\gamma} = 40 \text{ cm}^{-1}$ ) der Carbonylschwingung bei  $1690 \text{ cm}^{-1}$  (starke Intensität) und  $1730 \text{ cm}^{-1}$  (schwache Intensität). Diese Schwingungen sind gegenüber denen des Maleinsäureanhydrids ( $\Delta\bar{\gamma} = 70 \text{ cm}^{-1}$ ) bei  $1780 \text{ cm}^{-1}$  (starke Intensität) und  $1850 \text{ cm}^{-1}$  (schwache Intensität)<sup>[4]</sup> jeweils um ca.  $100 \text{ cm}^{-1}$  nach kleineren Wellenzahlen verschoben.



Die größere Aufspaltung der Carbonylbanden im IR-Spektrum des Maleinsäureanhydrids ist nach *Mirone* und *Chiorboli*<sup>[5]</sup> 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.

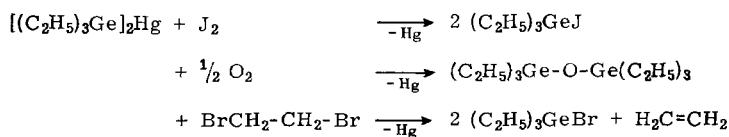
[4] W. G. Dauben u. W. W. Epstein, J. org. Chemistry 24, 1595 (1959); L. J. Bellamy, B. R. Connelly, A. R. Philpotts u. R. L. Williams, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 563 (1960).

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

## Addition von $\text{R}_3\text{Ge}$ - und $\text{R}_3\text{Si}$ -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.<sup>[1, 2]</sup>:



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

Wir fanden nun, daß (1),  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ <sup>[4]</sup>, 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<sup>[5, 6]</sup>. 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  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -methylcrotonsäure-ester 1,4-Addition zu den entsprechenden Ketenacetalen.

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