

mentaranalyse, IR-, ^{19}F -NMR- und Massenspektrum charakterisiert.

Das im NaCl- und KBr-Bereich aufgenommene IR-Spektrum zeigt starke Absorptionen bei 1208, 1298 und 1972 cm^{-1} und mittelstarke bei 511, 843, 930, 956, 2043, 2395, 2500, 2633 und 2930 cm^{-1} .

Das ^{19}F -NMR-Spektrum enthält bei 30 °C ein sehr breites Signal, das mit abnehmender Temperatur schmaler wird. Bei -60 °C beträgt die chemische Verschiebung -55,1 ppm, bezogen auf CCl_3F als inneren Standard.

Das Massenspektrum von (3) zeigt neben dem Molekülion bei $m/e = 121$ die typischen Fragmente SC-NCS (102), CNCS (70), SCF (63), CS (44) und FC (31).

Ein äquimolekulares Gemisch von (3) und Chlor reagiert bei -70 °C im Bombenrohr in kürzester Zeit unter Farbaufhellung und quantitativem Verbrauch des Chlors zu einer gelben Flüssigkeit.

Elementaranalyse, IR-, ^{19}F -NMR- und Massenspektrum ergaben, daß bei dieser Reaktion quantitativ das Chlorfluor-isothiocyanato-methansulfonylchlorid $\text{FCl}(\text{SCN})\text{C}-\text{SCl}$ (4) entsteht. Diese Verbindung siedet bei 53 °C/10 Torr und besitzt den typischen Geruch der Sulfonylchloride. Ihr IR-Spektrum zeigt eine starke Absorption bei 1958 cm^{-1} und mittelstarke Banden bei 530, 575, 811, 1040 und 1165 cm^{-1} . Das ^{19}F -NMR-Spektrum von (4) weist bei 30 °C ein einziges Signal mit der chemischen Verschiebung +44,7 ppm auf, gemessen gegen CCl_3F als inneren Standard. Das Massenspektrum zeigt u.a. die Bruchstücke $\text{FCl}(\text{S})\text{C}-\text{NCS}$ ($m/e = 156$), $\text{FCIC}-\text{NCS}$ (124), $\text{F}(\text{S})\text{C}-\text{NCS}$ (121) und SCCIF (98).

Eingegangen am 26. Mai und 5. Juni 1967 [Z 540b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

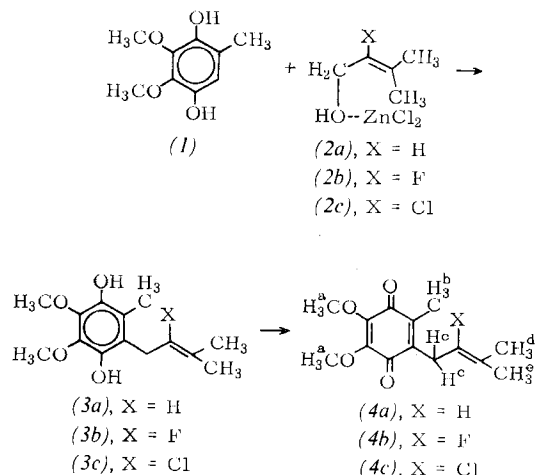
[*] Dozent Dr. Dr. A. Haas, Dipl.-Chem. W. Klug
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

[1] A. Haas u. H. Reinke, Angew. Chem. 79, 687 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 705 (1967).

Fluor-Coenzym Q_1 (Fluor-Ubichinon-5) [**]

Von H. Schumacher und H. Machleidt [**]

Ubichinone (Coenzym Q) [1] entstehen durch elektrophile Substitution von (1) mit Isoprenolen in Gegenwart von Lewisäuren und anschließende Oxidation [2, 3]. So erhält man durch Umsetzung von 0,51 g (1) [4] mit 0,86 g 3-Methyl-2-butenol (2a) in 75 ml wasserfreiem Äther in Gegenwart von 1,2 g wasserfreiem Zinkchlorid [3] nach 20-stündigem Rühren unter Stickstoff, Abdestillieren des Äthers im Vakuum, Verteilung des Rückstandes zwischen Petroläther/Methanol/Wasser (4:3:1) und Behandlung der getrockneten Petrolätherphase mit MnO_2 [5] nach Chromatographie an Al_2O_3



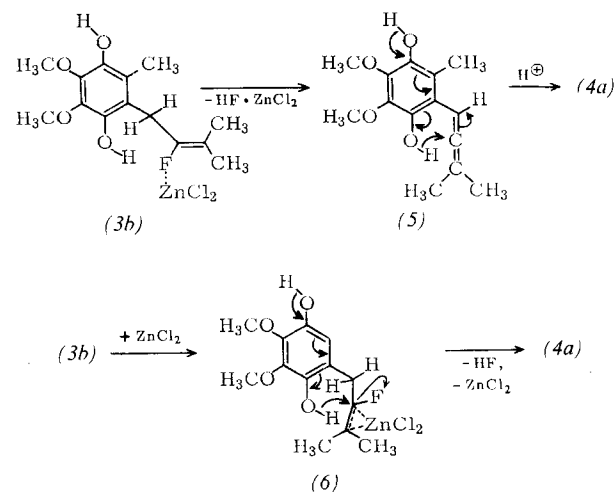
(neutral, Aktivitätsstufe IV) mit Petroläther/Äther (98:2) 269 mg (39 %) dünnstschichtchromatographisch [Cyclohexan-Essigester (8:2), Kieselgel G] einheitliches Coenzym Q_1 (4a) als rotes Öl, $\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4,07$ (in CH_3OH). Aus dem Ansatz ließen sich 40 mg 2,3-Dimethoxy-6-methylbenzochinon (Coenzym Q_0) isolieren, das aus nicht umgesetztem (1) entsteht; $\lambda_{\text{max}} = 264 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4,14$ (in CH_3OH), $\text{Fp} = 54-57^\circ\text{C}$.

Reaktion von 2,4 g 2-Fluor-3-methyl-2-butenol (2b) [6] mit 2,42 g (1) in 90 ml wasserfreiem Äther in Gegenwart von 5,5 g ZnCl_2 ergab nach gleicher Aufarbeitung und präparativer Dünnschichtchromatographie [Cyclohexan-Essigester (8:2), Kieselgel G] 95 mg Coenzym Q_1 (4a), sowie 53 mg Fluor-Coenzym Q_1 (4b) als rotes Öl, $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4,08$ (in CH_3OH). Eine bessere Ausbeute (20 %) an (4b) erhält man bei der Kondensation (4 Std.) von 210 mg (1) mit 500 mg (2b) in 15 ml wasserfreiem Äther in Gegenwart von 1,5 g AlCl_3 . Das ^1H -NMR-Spektrum von (4b) (60 MHz, in CCl_4) zeigte 6 H-a bei 4,00 ppm, 3 H-b bei 2,06 ppm (Singulett), 2 H-c bei 3,45 ppm (Dublett, $J = 22 \text{ Hz}$), 3 H-d bei 1,78 ppm (Dublett, $J = 2,5 \text{ Hz}$), 3 H-e bei 1,62 ppm (Dublett, $J = 3,5 \text{ Hz}$).

Dünnschichtchromatographische Kontrolle einer unter N_2 verlaufenden Reaktion zeigte, daß etwa 5 min nach dem Start die Bildung von (4a) und (3b) beginnt und daß im Lauf der Reaktion die Menge von (4a) auf Kosten von (3b) zunimmt. Oxidation der Probe ergab die Verbindungen (4a), (4b) und Coenzym Q_0 .

(4b) begleitendes Coenzym Q_1 (4a) muß durch eine intramolekulare Redox-Reaktion $(3b) \rightarrow (4a) + \text{HF}$ entstehen. Eine intermolekulare Redox-Reaktion $(1) + (3b) \rightarrow (3a) + \text{Q}_0 + \text{HF}$ oder $2(3b) \rightarrow (3a) + (4b) + \text{HF}$ müßte Coenzym Q_0 oder (4b) direkt und nicht erst nach Oxidation der Probe erbringen.

(4a) kann sich aus (3b) nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus [7] über (5) oder nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus [8] über (6) bilden.



Werden 2,0 g 2-Chlor-3-methyl-2-butenäure-äthylester in 5 ml wasserfreiem Äther bei -78 °C zu einer Suspension von 500 mg LiAlH_4 in 45 ml wasserfreiem Äther getropft, so erhält man nach 12-stündiger Reaktion bei -50 °C, Zersetzung des Ansatzes mit gesättigter NH_4Cl -Lösung und üblicher Aufarbeitung 910 mg (61 %) 2-Chlor-3-methyl-2-butenol (2c), $\text{Kp} = 72^\circ\text{C}/11 \text{ Torr}$. Sechsstündige Kondensation von 400 mg (2c) mit 350 mg (1) in 20 ml wasserfreiem Äther in Gegenwart von 1,5 g AlCl_3 ergab wie bei (1) \rightarrow (4a) beschrieben 220 mg Coenzym Q_0 und 31 mg Chlor-Coenzym Q_1 (4c) als rotes Öl, $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4,14$ (in CH_3OH). ^1H -NMR-Spektrum: 6 H-a bei 4,00 ppm, 3 H-b bei 1,83 ppm (Singulett), 2 H-c bei 3,58 ppm (Singulett), 3 H-d bei 2,08 ppm (Singulett), 3 H-e bei 1,98 ppm (Singulett). Chlor-

Coenzym Q₁ (4c) ist stabiler als die Fluor-Verbindung (4b). Im Reaktionsansatz ließ sich (4a) nicht nachweisen.

Eingegangen am 4. August 1967 [Z 613]

[*] Dr. H. Schumacher
Organisch-chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168
Priv.-Doz. Dr. H. Machleidt
Dr. Karl Thomae GmbH.
795 Biberach

[**] Auszug aus der Dissertation von H. Schumacher, Universität Bonn, 1965.

[1] O. Isler, U. Gloor, R. A. Morton, R. Ruegg u. O. Wiss, *Helv. chim. Acta* 41, 2361 (1958).

[2] R. Ruegg, U. Gloor, R. N. Goel, R. Ryser, O. Wiss u. O. Isler, *Helv. chim. Acta* 42, 2616 (1959).

[3] C. H. Shunk, B. O. Linn, E. L. Wong, P. E. Wittreich, F. M. Robinson u. K. Folkers, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 4753 (1958).

[4] Jeweils durch Hydrierung von 2,3-Dimethoxy-6-methylbenzochinon (W. K. Anslow, J. N. Ashley u. H. Raistrick, *J. chem. Soc. (London)* 1938, 439) in Methanol in Gegenwart von Lindlar-Katalysator dargestellt.

[5] O. Mancera, G. Rosenkranz u. F. Sondheimer, *J. chem. Soc. (London)* 1953, 2189.

[6] H. Machleidt u. R. Wessendorf, *Liebigs Ann. Chem.* 674, 1 (1964).

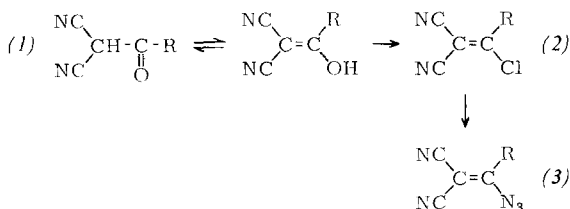
[7] A. R. Bottini u. R. E. Olsen, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 195 (1962).

[8] S. Putai: *The Chemistry of Alkenes*. Interscience, New York 1964.

Abbau von 2-Azidoäthylen-1,1-dicarbonitrilen^[1]

Von K. Friedrich^[*]

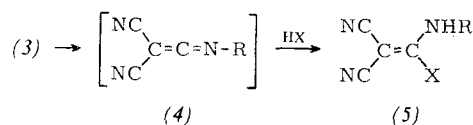
Die Acylmalonsäuredinitrile (1), R = H^[2], CH₃^[3], C₆H₅^[4], lassen sich mit Phosphorpentachlorid, in Form ihrer Alkalisalze auch mit Phosphoroxidchlorid in die 2,2-Dicyanvinylchloride (2) überführen. Die Reaktionsfähigkeit von (2) ist der der Carbonsäurechloride vergleichbar, entsprechend dem Prinzip der Analogie der Strukturelemente =O und =C(CN)₂ bei organischen Verbindungen^[5]. So werden aus (2) mit Natriumazid in Aceton-Wasser (2:1 v/v) bei 0–5 °C in glatter Reaktion die 2-Azidoäthylen-1,1-dicarbonitrile (3) erhalten.



	R	Kp (°C/Torr) Fp (°C)	Ausb. (%)
(2)	H	83/18	70
	CH ₃	92/15	62
	C ₆ H ₅	126/0,1	55
		74–75	
(3)	H	79–80 (Zers.)	71
	CH ₃	Öl	68
	C ₆ H ₅	80 (Zers.)	79

Die Azide (3) zerfallen langsam schon bei 20 °C, schnell beim Erwärmen auf 60–70 °C unter Verlust von einem mol Stickstoff. In inerten Lösungsmitteln wie Äther, Benzol oder Dimethoxyäthan entstehen dabei polymere Produkte. Einen Hinweis auf den Verlauf der Reaktion erhält man, wenn man die Zersetzung in Dimethoxyäthan in Gegenwart von Verbindungen des Typs HX wie Äthanol, Chlorwasserstoff oder bei R = C₆H₅ auch Anilin^[**] durchführt. Es entstehen dann

die 2-Aminoäthylen-1,1-dicarbonitrile (5). Das Zwischenprodukt (4), R = H, kann beim Arbeiten in Aceton-Wasser in Form des Tetramethyl-ammonium-Salzes isoliert werden. Es ist das Tautomere des Methantricarbonitrils^[6]. Daraus



(5)	X = Cl		X = OC ₂ H ₅		X = NHC ₆ H ₅	
	Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)
R = H	147 [a]	44	225 [b]	61	—	—
R = CH ₃	164	35	98 [c]	58	—	—
R = C ₆ H ₅	167	74	145	79	263 [d]	86

[a] Lit. [8] Fp = 147 °C; [b] Lit. [7] Fp = 225–226 °C; [c] Lit. [7] Fp = 98–99 °C; [d] Lit. [9] Fp = 263–264,5 °C.

läßt sich schließen, daß der Rest R bei der Stickstoffabspaltung an das verbleibende N-Atom wandert unter Bildung der 2-Iminoäthylen-1,1-dicarbonitrile (4), die dann mit HX zu (5) reagieren. Die Reaktion entspricht somit dem Curtius-Abbau der Carbonsäureazide, wobei hier der Dicyanvinylrest die Carbonylgruppe vertritt.

Eingegangen am 28. Juli 1967 [Z 617]

[*] Dr. K. Friedrich
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

[2] R. Schenck u. H. Finken, *Liebigs Ann. Chem.* 462, 170 (1928).

[3] F. Arndt, H. Scholz u. E. Frobel, *Liebigs Ann. Chem.* 521, 95 (1936).

[4] A. Dornow u. H. Grabböfer, *Chem. Ber.* 91, 1824 (1958).

[5] K. Wallenfels, *Chimia* 20, 303 (1966).

[**] Anilin konnte nur bei R = C₆H₅ als Anfangsreagens benutzt werden, da die anderen Azide (3) ihre Azidogruppe gegen den Anilinoest austauschen, bevor die Stickstoffabspaltung eintritt.

[6] H. Schmidtman, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 29, 1171 (1896).

[7] W. J. Middleton u. V. A. Engelhardt, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 2788 (1958).

[8] E. Allenstein, *Chem. Ber.* 96, 3230 (1963).

[9] R. Gompper u. R. Kunz, *Chem. Ber.* 98, 1391 (1965).

Thiophosphoryl-difluorid-fluorosulfat^[1]

Von M. Lustig^[*]

Phosphoryl-fluorosulfat, PO(OSO₂F)₃, die erste Verbindung mit einer an Phosphor gebundenen Fluorosulfat-Gruppe, zersetzt sich oberhalb 100 °C langsam zu den Phosphoryl-fluorid-fluorosulfaten POF(OSO₂F)₂ und POF₂(OSO₂F)^[2]. Uns gelang die Synthese des bereits bei Raumtemperatur unbeständigen Thiophosphoryl-difluorid-fluorosulfates, PSF₂(OSO₂F).

Die höchste Ausbeute erzielt man bei langsamer Zugabe von Peroxydisulfuryl-difluorid (0,33 mmol) zu Thiophosphorylbromid-difluorid (0,57 mmol) bei –45 °C in einem 50-ml-Rundkolben. Nach halbstündigem Stehen bei –45 °C läßt man das Gemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Es besteht aus 0,46 mmol PSF₂(OSO₂F) entsprechend einer Ausbeute von 81 %, 0,04 mmol POF₃, 0,09 mmol SO₂, 0,01 mmol PSF₃, 0,03 mmol unverbrauchtem PSF₂Br sowie einer kleinen Menge eines gelben Festkörpers. Zur Reinigung treibt man das Gemisch durch zwei Kältefallen (–95 und –119 °C), von denen die zweite das farblose PSF₂(OSO₂F) zurückhält.