

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).

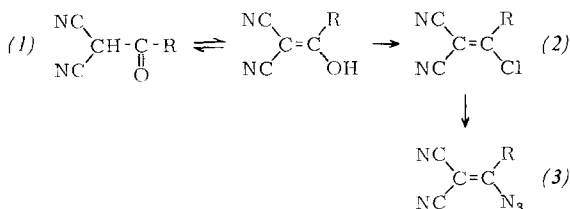
[7] A. R. Bottini u. R. E. Olsen, J. Amer. chem. Soc. 84, 195 (1962).

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

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

Von K. Friedrich^[*]

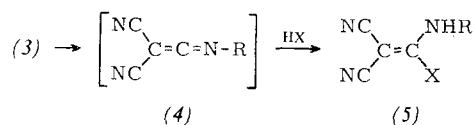
Die Acylmalonsäuredinitrile (1), R = H^[2], CH₃^[3], C₆H₅^[4], lassen sich mit Phosphorpentachlorid, in Form ihrer Alkalisalze auch mit Phosphoroxidchlorid in die 2,2-Dicyanvinylchloride (2) überführen. Die Reaktionsfähigkeit von (2) ist der der Carbonsäurechloride vergleichbar, entsprechend dem Prinzip 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.