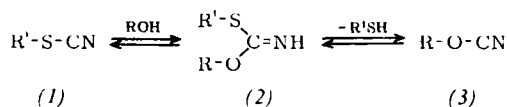


## Cyansäureester aus Thiocyanaten

Von W.-D. Habicher und R. Mayer<sup>[\*]</sup>

Die aus Alkoholen und Thiocyanaten (1) leicht zugänglichen Iminothiocarbonate (2)<sup>[1]</sup> lassen sich, wie wir fanden, in guten Ausbeuten durch Thiol-Abspaltung, vorteilhaft in Gegenwart eines Thiol-Acceptors, in Cyansäureester (3)<sup>[2]</sup> überführen.



R' kann aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch oder aromatisch sein. Als Reste R sind besonders aliphatische und araliphatische Gruppen geeignet.

Beispiele: Cyansäure-n-butylester (3), R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4009, wird mit 76 % Ausbeute, Cyansäure-n-pentylester (3), R = n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4101, und Cyansäure-isoamylester (3), R = i-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4089, werden mit je 84 % Ausbeute aus Äthylthiocyanat (1), R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, erhalten.

### Allgemeine Vorschrift:

0,1 mol Iminothiocarbonat (2) wird in wasserfreiem Äther bei 0°C in Gegenwart eines Thioolfängers (z.B. einem Gemisch aus 27 g HgO und 20 g wasserfreiem MgSO<sub>4</sub>) 2–3 Std. intensiv gerührt. Danach filtriert man, destilliert das Lösungsmittel bei 0°C im Vakuum ab und destilliert den Rückstand bei einer maximalen Badtemperatur von 30°C im Vakuum. Die Cyansäureester (3) werden in einer Kühlfalle aufgefangen.

Eingegangen am 30. Oktober 1967 [Z 648]

[\*] Dipl.-Chem. W.-D. Habicher und Prof. Dr. Roland Mayer  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
DDR 8027 Dresden, Mommsenstraße 6

[1] R. Mayer u. W.-D. Habicher, unveröffentlicht; A. Knorr, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1735 (1916).

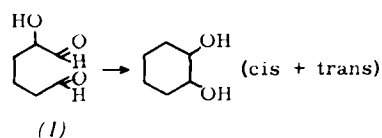
[2] E. Grigat u. R. Pütter, Angew. Chem. 79, 219 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 206 (1967); D. Martin, Z. Chem. 7, 123 (1967).

## 1,6-C-C-Verknüpfung bei der Druckhydrierung von $\alpha$ -Hydroxyadipinaldehyd

Von H. Feichtinger und H. Noeske<sup>[\*]</sup>

Die Druckhydrierung wäßriger Lösungen von  $\alpha$ -Hydroxyadipinaldehyd (1) über Raney-Nickel bei 85°C und 100 atm ergibt 1,2,6-Hexantriol mit 84 % Ausbeute<sup>[1]</sup>. Mit einem kontinuierlichen Verfahren<sup>[2]</sup>, bei dem ein Ni-MgO-Festbettkontaktes verwendet wird, lassen sich praktisch quantitative Ausbeuten erzielen.

Hydriert man jedoch eine 20-proz. wäßrige Lösung von (1) stationär im Magnetrührer-Autoklaven mit dem Ni-MgO-Kontakt<sup>[3]</sup> stufenweise 1,5 Std. bei 105°C und 4 Std. bei 145°C bei einem Wasserstoffdruck von 110 atm, so erhält man nach Filtration und Einengen bei der Destillation des Rückstandes eine Fraktion (etwa 20 % der insgesamt gebildeten Produkte), die bei 76–86°C/0,7 Torr übergeht und in der Vorlage erstarrt (Erweichungspunkt um 50°C). Nach dem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther schmilzt die Fraktion bei 63–77°C. Sie erwies sich als ein Gemisch von cis- und trans-1,2-Cyclohexandiol. Bei der Druckhydrierung von (1) hat also unter Eliminierung der  $\alpha$ -ständigen Hydroxyl-



gruppe ein Ringschluß durch 1,6-C-C-Verknüpfung stattgefunden.

Die Konstitution wurde durch Oxidation des Gemisches mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung und papierchromatographischen Nachweis von Adipinsäure festgelegt. Die Isomeren konnten über das Benzyliden-Derivat<sup>[4]</sup> der cis-Verbindung getrennt und mit den aus Brenzcatechin durch Hydrierung mit dem gleichen Ni-MgO-Katalysator erhaltenen Verbindungen IR-spektroskopisch verglichen werden. Schließlich wurden mit Phenylisocyanat die Phenylurethan-Derivate<sup>[5]</sup> der beiden Isomeren hergestellt. Sie stimmen in Schmelzpunkten und IR-Spektren mit Literaturwerten und den Derivaten der bei der Hydrierung von Brenzcatechin entstehenden Verbindungen überein.

Eingegangen am 31. Oktober 1967 [Z 647]

[\*] Dr. H. Feichtinger und Dr. H. Noeske  
Organisch-Chemisches Forschungslaboratorium der  
Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
42 Oberhausen-Holten

[1] H. Schulz u. H. Wagner, Angew. Chem. 62, 117 (1950).

[2] H.-W. Linden u. H. Feichtinger, DBP. 1176117, Ruhrchemie AG.; Chem. Zbl. 1965, 5364.

[3] H. Heckel, O. Roelen, W. Rottig u. K. Schenk, DBP. 897547, Ruhrchemie AG.; Chem. Zbl. 1954, 9434; im Handel als RCH-Katalysator 55/5.

[4] N. A. B. Wilson u. J. Read, J. chem. Soc. (London) 1935, 1269.

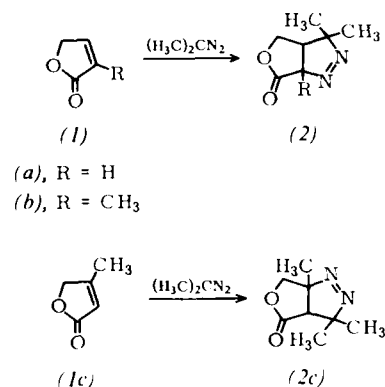
[5] R. Cornubert, A. Rio u. P. Sénéchal, Bull. Soc. chim. France Mém. 1955, 46.

## Synthese von gem-Dimethylcyclopropanen mit 2-Diazopropan

Von M. Franck-Neumann<sup>[\*]</sup>

Kürzlich berichteten Corey und Jautelat<sup>[1]</sup> über die Einführung der gem-Dimethylcyclopropan-Einheit mit Diphenylsulfonium-isopropylid. Die Einwirkung von 2-Diazopropan<sup>[2]</sup> auf elektrophile C=C-Doppelbindungen ist eine weitere Methode zur Einführung dieser Gruppe, deren Möglichkeiten wir untersucht haben<sup>[3]</sup>.

Die Butenolide<sup>[4]</sup> (1a) und (1b) reagieren mit 2-Diazopropan bei Raumtemperatur zu den erwarteten<sup>[5]</sup> Addukten (2a) (Ausbeute 90 %; Fp = 74°C, Zers.) und (2b) (Ausbeute 60 %; Fp = 87°C, Zers.). An (1c) addiert sich die Diazoverbindung im umgekehrten Sinne zu (2c) (Ausbeute 27 %; Fp = 78°C). Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt von (1a) nach (1c) stark ab.



Die Pyrazoline (2a) bis (2c) zeigen im IR-Spektrum Banden bei 1775 cm<sup>-1</sup> ( $\gamma$ -Lacton) und 1555 cm<sup>-1</sup> (Azogruppe) und absorbieren im UV-Bereich bei 322 nm ( $\epsilon$  = 263), 327 nm ( $\epsilon$  = 197) bzw. 323 nm ( $\epsilon$  = 190) (Lösungsmittel: Chloroform). Die NMR-Spektren (Tabelle 1) stehen mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

Im Gegensatz zum thermisch relativ stabilen Pyrazolin (2c) zersetzen sich (2a) und (2b) langsam schon bei 70 °C. Die Zersetzung von (2a) in siedendem Benzol liefert fast ausschließlich das 2-Isopropylbutenolid (3a), während aus (2b) ein Gemisch aus 80 % des Butenolids (3b) und 20 % der Cyclopropanverbindung (4b) entsteht. Bei der Photolyse in Benzol<sup>[6]</sup> steigt die Cyclopropanausbeute. Aus (2a) entstehen dabei (4a) und (2a) im Verhältnis 1:1, aus (2b) bildet sich ein Gemisch von 62 % (4b), 21 % (3b) und 17 % (1b). Die Bildung von (1b) ist formal eine 1,3-dipolare Retrocycloaddition<sup>[7]</sup>.

Wir fanden nun, daß bei der Photolyse das Verhältnis Cyclopropan:Olefin durch Sensibilisierung mit Benzophenon zugunsten der Dreiringbildung stark beeinflusst wird. Die Stickstoffabspaltung verläuft außerdem ca. zehnmal so schnell wie ohne Sensibilisator.

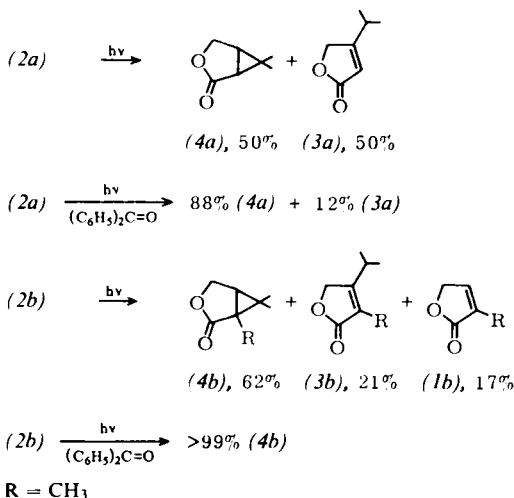


Tabelle 1. NMR-Spektren der Verbindungen (2)–(4) (CDCl<sub>3</sub>, Tetramethylsilan als innerer Standard,  $\delta$ -Werte in ppm). Signale ohne Angabe sind Singulets, die Zahlen in Klammern geben die Multiplizität an.

	Methyl-Gruppen		Vinyl-H	Intensitätsverh.
(2a)	1,40 1,51	2,76 (6) 4,30 (ABX) 5,67 (2)		3:3:1:2:1
(2b)	1,44 1,79	2,33 (4) 4,32 (ABX)		6:3:1:2
(2c)	1,47 1,57 1,62	2,40 4,41 (AB)		3:3:3:1:2
(3a)	1,22 [a] (2)	2,76 [a] (7) 4,87 (2)	5,84 (4)	6:1:2:1
(3b)	1,18 [a] (2) 1,83 (3)	2,99 [a] (7) 4,70 (4)		6:3:1:2
(4a)	1,17	1,80–2,25 4,00–4,55		3:1:1
(4b)	1,12 1,18 1,39	1,70 (2) 4,20 (ABX)		3:3:3:1:2

[a] J = 7 Hz.

Alle thermischen und photochemischen Stickstoffabspaltungen liefern quantitative Rohausbeuten. Die angegebenen Zusammensetzungen der Gemische sind gaschromatographisch bestimmt worden (Polypropylenglykol-Säule 190 °C). Die Struktur der durch präparative Gaschromatographie getrennten Produkte wird durch folgende spektroskopische Daten gestützt:

(3a) zeigt im IR-Spektrum die für Butenolide charakteristische<sup>[8]</sup> Doppelbande bei 1750 und 1780 cm<sup>-1</sup> und die Ab-

sorption der Doppelbindung bei 1635 cm<sup>-1</sup>; (3b) absorbiert bei 1770 und 1680 cm<sup>-1</sup>; (4a) und (4b) zeigen nur die starke Bande bei 1775 cm<sup>-1</sup>; die Dreiringprotonen geben Anlaß zu einer schwachen Absorption bei 3010 cm<sup>-1</sup>. UV-Spektren in Methanol: (3a):  $\lambda_{\text{max}} = 209$  nm ( $\epsilon = 15600$ ), (3b):  $\lambda_{\text{max}} = 214$  nm ( $\epsilon = 15400$ ), (4a):  $\lambda_{\text{max}} = 207$  nm ( $\epsilon = 2800$ ), (4b): nur Endabsorption.

Eingegangen am 31. Oktober 1967 [Z 646]

[\*] Dr. M. Franck-Neumann

Institut de Chimie, Université de Strasbourg  
2, rue Blaise Pascal, F-67 Strasbourg (Frankreich)

[1] E. J. Corey u. M. Jautelat, J. Amer. chem. Soc. 89, 3912 (1967).

[2] H. Staudinger u. A. Gaule, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1897 (1916).

[3] Ohne Isolierung der intermediär auftretenden Pyrazoline wurde diese Methode gelegentlich angewandt, ohne daß ihre allgemeinen Möglichkeiten aufgezeigt wurden: P. C. Guha u. D. K. Sankaran, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1688 (1937); S. Takei, T. Sugita u. Y. Inouye, Liebigs Ann. Chem. 618, 108 (1958); H. M. Walborsky, T. Sugita, M. Ohno u. Y. Inouye, J. Amer. chem. Soc. 82, 5255 (1960).

[4] Diese schon bekannten Butenolide wurden durch eine neue, verkürzte Synthese gewonnen: M. Franck-Neumann u. C. Berger, Bull. Soc. chim France, im Druck.

[5] R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm u. H. Wagenhofer, Angew. Chem. 73, 170 (1961).

[6] Die 1-proz. Lösungen wurden in einem Pyrexglasapparat mit einem Quecksilberhochdruckbrenner belichtet.

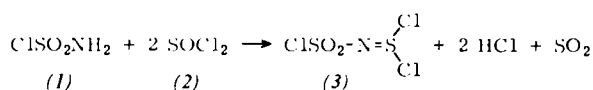
[7] Vgl. T. V. Van Auken u. K. L. Rinehart jr., J. Amer. chem. Soc. 84, 3736 (1962).

[8] Y. Shyamsunder Rao, Chem. Reviews 64, 369 (1964).

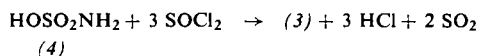
## N-(Chlorsulfonyl)schwefeldichloridimid und N,N'-Hydrazodisulfonyl-difluorid<sup>[1]</sup>

Von H. W. Roesky[\*]

Sulfonylchloridamid (1) reagiert mit Thionylchlorid (2) zu N-(Chlorsulfonyl)schwefeldichloridimid (3)

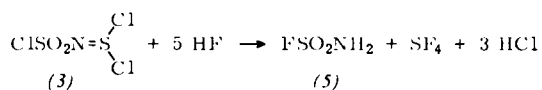


Die Verbindung (3) kann auch aus Amidoschwefelsäure (4) und (2) beim Kochen unter Rückfluß (5 Tage) mit einer Ausbeute von 35 % gewonnen werden.



### Arbeitsvorschrift:

0,1 mol (1) und 0,22 mol (2) werden 12 Std. unter Rückfluß erhitzt (Ölbadtemperatur 100 °C). Als gasförmige Produkte entstehen HCl und SO<sub>2</sub>. Der bräunliche Rückstand wird fraktionierend destilliert. Die Verbindung (3) entsteht mit einer Ausbeute von 70 %, Kp = 72 °C/0,2 Torr, 65–66/0,02 Torr, als gelbe Flüssigkeit. Sie reagiert mit wenig Wasser zu kristalliner Amidoschwefelsäure, die sich abscheidet. Mit überschüssiger wasserfreier Fluorwasserstoffsäure reagiert (3) bei 80 °C zu Sulfonylfluoridamid (5)



Mit Natriumfluorid in Tetramethylensulfon setzt sich (3) bei 100–120 °C zu Chlorsulfonylfluorid, ClSO<sub>2</sub>F, und Thiazylfluorid, NSF, um.

Das IR-Spektrum (kapillarer Film) der Verbindung (3) zeigt im NaCl- und KBr-Bereich folgende Banden: 1800 s, 1395 sst,