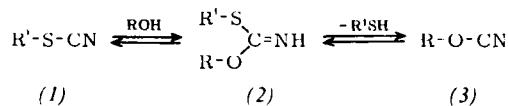


Cyansäureester aus Thiocyanaten

Von W.-D. Habicher und R. Mayer^[*]

Die aus Alkoholen und Thiocyanaten (1) leicht zugänglichen Iminothiocarbonate (2)^[1] lassen sich, wie wir fanden, in guten Ausbeuten durch Thiol-Abspaltung, vorteilhaft in Gegenwart eines Thiol-Acceptors, in Cyansäureester (3)^[2] 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-C₄H₉, n_D²⁵ = 1,4009, wird mit 76 % Ausbeute, Cyansäure-n-pentylester (3), R = n-C₅H₁₁, n_D²⁵ = 1,4101, und Cyansäure-isoamylester (3), R = i-C₅H₁₁, n_D²⁵ = 1,4089, werden mit je 84 % Ausbeute aus Äthylthiocyanat (1), R' = C₂H₅, erhalten.

Allgemeine Vorschrift:

0,1 mol Iminothiocarbonat (2) wird in wasserfreiem Äther bei 0 °C in Gegenwart eines Thiolfängers (z.B. einem Gemisch aus 27 g HgO und 20 g wasserfreiem MgSO₄) 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 Kühlzelle 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

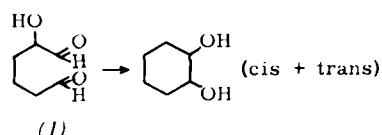
- [1] R. Mayer u. W.-D. Habicher, unveröffentlicht; A. Knorr, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1735 (1916).
 [2] E. Grigat u. R. Pütter, Angew. Chem. 79, 219 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 206 (1967); D. Martin, Z. Chem. 7, 123 (1967).

1,6-C – C-Verknüpfung bei der Druckhydrierung von α -Hydroxyadipinaldehyd

Von H. Feichtinger und H. Noeske [*]

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

Hydriert man jedoch eine 20-proz. wäßrige Lösung von (I) stationär im Magnetrührer-Autoklaven mit dem Ni-Mg-O-Kontakt^[3] 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 (I) hat also unter Eliminierung der α -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^[4] 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^[5] 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

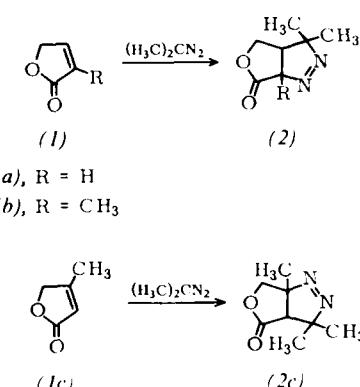
- [1] H. Schulz u. H. Wagner, Angew. Chem. 62, 117 (1950).
 - [2] H.-W. Linden u. H. Feichtinger, DBP. 1176117, Ruhrchemie AG.; Chem. Zbl. 1965, 5364.
 - [3] H. Heckel, O. Roelen, W. Rottig u. K. Schenk, DBP. 897547, Ruhrchemie AG.; Chem. Zbl. 1954, 9434; im Handel als RCH-Katalysator 55/5.
 - [4] N. 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 [*]

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

Die Butenolide $(1a)$ und $(1b)$ reagieren mit 2-Diazopropan bei Raumtemperatur zu den erwarteten^[5] Addukten $(2a)$ (Ausbeute 90%; Fp = 74°C, Zers.) und $(2b)$ (Ausbeute 60%; Fp = 87°C, Zers.). An $(1c)$ addiert sich die Diazoverbindung im umgekehrtem 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^{-1} (γ -Lacton) und 1555 cm^{-1} (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^[6] 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^[7].

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.

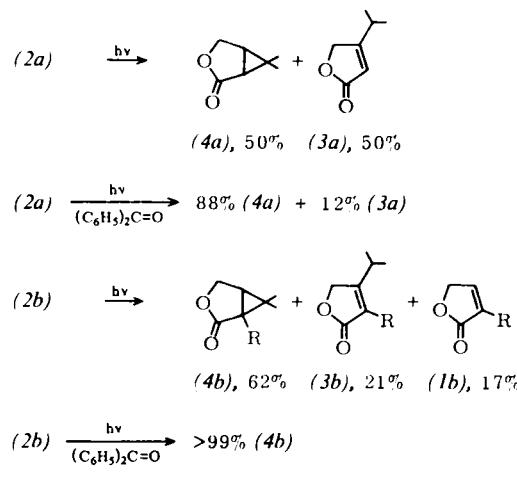


Tabelle 1. NMR-Spektren der Verbindungen (2)–(4) (CDCl_3 , Tetramethylsilan als innerer Standard, δ -Werte in ppm). Signale ohne Angabe sind Singulette, die Zahlen in Klammern geben die Multiplicität an.

	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 [8] Doppelbande bei 1750 und 1780 cm⁻¹ und die Ab-

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

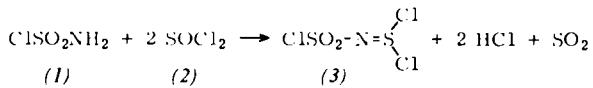
Eingegangen am 31. Oktober 1967 [Z 646]

- [*] 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).

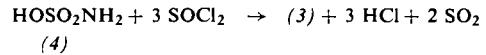
N-(Chlorsulfonyl)schwefeldichloridimid und *N,N'*-Hydrazodisulfonyl-difluorid [1]

Von H. W. Roesky [*]

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

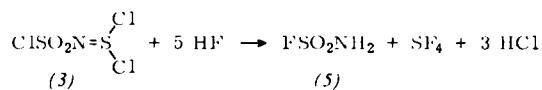


Die Verbindung (3) kann auch aus Amidoschwefelsäure (4) und (2) beim Kochen unter Rückfluß (5 Tage) mit einer Ausbeute von 35 % gewonnen werden.



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 SO₂. 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 Chlorsulfurylfluorid, ClSO_2F , und Thiazylfluorid, NSF , um.

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