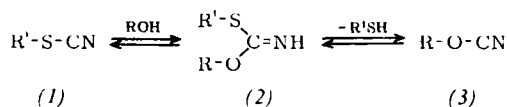


Cyansäureester aus Thiocyanaten

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

Die aus Alkoholen und Thiocyanaten (1) leicht zugänglichen Iminothiocabonate (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_D²⁰ = 1,4009, wird mit 76 % Ausbeute, Cyansäure-n-pentylester (3), R = n-C₅H₁₁, n_D²⁰ = 1,4101, und Cyansäure-isoamylester (3), R = i-C₅H₁₁, n_D²⁰ = 1,4089, werden mit je 84 % Ausbeute aus Äthylthiocyanat (1), R' = C₂H₅, erhalten.

Allgemeine Vorschrift:

0,1 mol Iminothiocabonat (2) wird in wasserfreiem Äther bei 0°C in Gegenwart eines Thioolfängers (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 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).

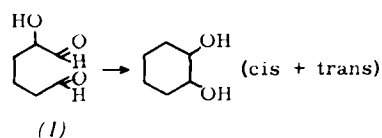
[2] E. Grigat u. R. Pütter, Angew. Chem. 79, 219 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 206 (1967); D. Martin, Z. Chem. 7, 123 (1967).

1,6-C-C-Verknüpfung bei der Druckhydrierung von 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 (1) stationär im Magnetrührer-Autoklaven mit dem Ni-MgO-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 (1) 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.

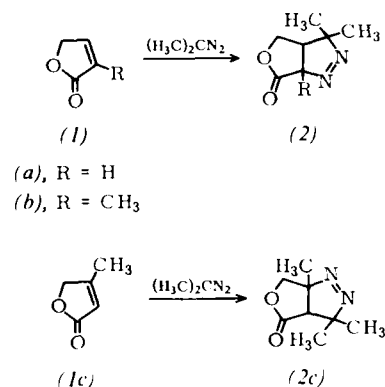
[5] R. Cornubert, A. Rio u. P. Sénéchal, Bull. Soc. chim. France Mém. 1955, 46.

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^[4] (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 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⁻¹ (γ -Lacton) und 1555 cm⁻¹ (Azogruppe) und absorbieren im UV-Bereich bei 322 nm (ϵ = 263), 327 nm (ϵ = 197) bzw. 323 nm (ϵ = 190) (Lösungsmittel: Chloroform). Die NMR-Spektren (Tabelle 1) stehen mit den angegebenen Strukturen im Einklang.