

Die Dinitrile (4) lassen sich analog mit den Aminoalkoholen (2a) und (2b) zu den Bis(oxazol-2-inen) (5a) bzw. Bis(4H-5,6-dihydro-1,3-oxazinen) (5b) umsetzen. Eine Auswahl der hergestellten Verbindungen ist in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt, wobei sich die Ausbeuten auf eingesetztes Nitril beziehen.

Tabelle 1. Beispiele für Verbindungen (3a) und (3b).

R ¹	R ²	n	Katalysator [a]	Kp (°C/Torr)	Fp (°C)	Ausb. (%)
CH ₃	H	1	A	110–112	—	73
cyclo-C ₆ H ₁₁	H	1	B	85–90/9	—	62
n-C ₁₁ H ₂₃	H	1	A	118–123/0.8	—	77
n-C ₁₇ H ₃₅	H	1	A	—	51–53	77
C ₆ H ₅	H	1	A	124–127/15	—	85
C ₆ H ₅	CH ₃	1	C	73–78/0.4	—	76
C ₆ H ₅	H	2	C	75–80/0.2	—	72

[a] Katalysatoren A: Cd(CH₃COO)₂ · 2H₂O, B: Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O, C: ZnCl₂.

Tabelle 2. Beispiele für Verbindungen (5a) und (5b).

R ³	R ²	n	Katalysator [a]	Kp (°C/Torr)	Fp (°C)	Ausb. (%)
—(CH ₂) ₄ —	H	1	A	112–115/0.1	43–45	52
—(CH ₂) ₁₀ —	H	1	A	175–180/0.3	62–65	73
p-C ₆ H ₄	H	1	C	—	238–240	61
m-C ₆ H ₄	H	1	C	—	143–146	52
p-C ₆ H ₄	H	2	B	—	214–216	41
m-C ₆ H ₄	CH ₃	1	C	180–184/0.7	69–71	40

[a] Siehe Fußnote [a], Tabelle 1.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

1 mol Nitril wird mit 1–1.5 mol Aminoalkohol pro Nitrilgruppe und 0.025 mol Katalysator 25 Std. unter Rückfluß oder auf 100–130°C erhitzt, wobei Ammoniak abgetrieben wird. Bei Einsatz aromatischer Dinitrile werden 500 ml Chlorbenzol als Lösungsmittel zugefügt. Nach der Reaktion wird destilliert oder – gegebenenfalls nach Abziehen des Lösungsmittels – umkristallisiert.

Eingegangen am 29. Dezember 1971 [Z 593]

[1] J. A. Frump, Chem. Rev. 71, 483 (1971), dort weitere Lit.

[2] W. Seeliger u. W. Thier, Liebigs Ann. Chem. 698, 158 (1966).

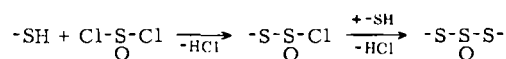
[3] W. Seeliger u. W. Diepers, Liebigs Ann. Chem. 697, 171 (1966); R. R. Schmidt, Chem. Ber. 103, 3242 (1970).

[4] A. Marxer, J. Amer. Chem. Soc. 79, 467 (1957); R. Kuhn u. F. Drawert, Chem. Ber. 88, 55 (1955); Liebigs Ann. Chem. 590, 55 (1954).

Darstellung von *cyclo-Octaschwefeloxid*, S₈O^[1]

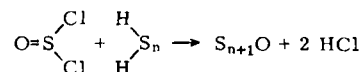
Von Ralf Steudel und Michael Rebsch^[*]

Thionylchlorid reagiert mit Thiolen (RSH) und mit Schwefelwasserstoff unter HCl-Abspaltung nach



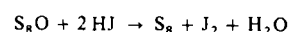
[*] Prof. Dr. R. Steudel und Dipl.-Chem. M. Rebsch
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Aus RSH werden so Disulfanoxide RS₂OCl^[3] und Trisulfanoxide R₂S₃O^[4,5] erhalten, aus H₂S Polysulfanoxide^[6]. Setzt man nun SOCl₂ im Molverhältnis 1:1 mit Polysulfanen (H₂S_n) nach dem Verdünnungsprinzip um, so entstehen in einer Ringschlußreaktion *cyclo*-Polyschwefeloxide:



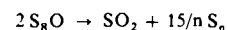
Auf solche Weise konnten wir jetzt als erste rein isolierbare Verbindung dieses Typs das neue Schwefeloxid S₈O darstellen, und zwar durch Kondensation von SOCl₂ mit „Rohsulfan“ (H₂S_n; n=3,4,5...) bei –40°C in CS₂/(CH₃)₂O.

S₈O kristallisiert aus CS₂ in intensiv gelben, einige Millimeter langen Nadeln. Die Löslichkeit in CS₂ ist mit ca. 8 g/l (25°C) groß genug, um bei 0 und 25°C osmotrische Molekulargewichtsbestimmungen zu ermöglichen. Dabei ergaben sich Werte zwischen 270 und 285, Mittelwert: 278 (ber.: 272.5). Schwefel und Sauerstoff wurden getrennt bestimmt: S acidimetrisch nach Verbrennung zu H₂SO₄ und O jodometrisch gemäß



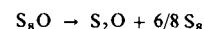
Die Analysenergebnisse bestätigen die Bruttozusammensetzung.

Kristallines S₈O ist bei –20°C im Dunkeln wochenlang beständig (metastabil). Bei Raumtemperatur ist die Substanz mehrere Stunden unzerstört haltbar, bei längerer Lagerung tritt jedoch SO₂-Geruch auf. Beim Erwärmen beobachtet man bei 78°C spontane Zersetzung unter SO₂-Entwicklung und, bei steigender Temperatur, Zerfließen der Kristalle. Dabei bildet sich polymerer Schwefel (S_n), der nach dem Abkühlen plastisch ist:



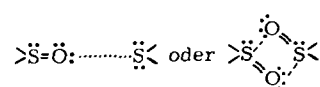
Die gleiche Zersetzung erfolgt in siedendem CS₂, wobei sich die intensiv gelbe Lösung entfärbt und S_n ausfällt.

Im Vakuum verläuft die thermische Zersetzung bei 80 bis 120°C nach



Daher wurde im Massenspektrum^[7] auch bei Variation der Proben- und der Quelltemperatur sowie der Ionisierungsenergie kein Molekül-Ion gefunden. Nachgewiesen wurden S₂O⁺ und S₈⁺, deren Fragmente SO⁺ und S_n⁺ (n=1 bis 7) sowie gelegentlich wenig S₃O⁺.

IR-Spektrum^[8] des kristallinen S₈O (CsCl-Preßling)^[9]: 340 s, 351 s, 383 st, 397 st, 424 s, 440 ss, 515 s, 1085 sst, 1094 s cm^{–1}. In CS₂-Lösung wurde die SO-Valenzschwingung bei 1134 cm^{–1} gefunden, was genau dem Wert bei anderen Verbindungen mit der Gruppierung —S—SO—S— entspricht^[3–5]. Im festen Zustand ist ν(SO) mit 1085 cm^{–1} zu etwas kleineren Wellenzahlen verschoben, was mit einer sehr schwachen koordinativen Bindung folgender Art gedeutet werden kann:



Mittels bekannter Formeln^[2] kann man aus der nach dem Zweimassenmodell erhaltenen Valenzkraftkonstanten $f(\text{SO}) = 7.40 \text{ mdyne/\AA}$ den Bindungsgrad $b(\text{SO})$ im kristallinen S_8O zu 1.6 und den Kernabstand $d(\text{SO})$ zu 1.49 \AA berechnen. Die Struktur des S_8O -Moleküls ist wahrscheinlich die eines gewellten S_8 -Ringes mit einem äquatorial oder axial gebundenen O-Atom (Symmetrie C_s).

Im Licht eines Argon-Ionenlasers (488.0 und 514.5 nm) zer setzte sich festes S_8O langsam in SO_2 und S_8 , so daß ein einwandfreies Raman-Spektrum noch nicht erhalten werden konnte.

Arbeitsvorschrift:

104 g „Rohsulfan“^[10] der mittleren Zusammensetzung $\text{H}_2\text{S}_{6.2}$, gelöst in 266 ml CS_2 , und 62 g SOCl_2 , gelöst in 290 ml CS_2 , wurden gleichzeitig in äquimolaren Mengen in ein Gemisch von 800 ml CS_2 und 200 ml $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ eingetro pfet. Temperatur: -40°C , Dauer: 8 Std. Nach weiterem einstündigem Rühren wurde die orangefarbene Reaktionslösung, aus der sich ein gelber Niederschlag abgeschieden hatte, bei -50°C im Vakuum um 100 ml eingengt. Dann wurde die Lösung vom Niederschlag getrennt und bei langsam von -50 auf -20°C ansteigender Temperatur im Vakuum auf das halbe Volumen eingengt. Danach waren HCl und $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ praktisch vollständig entfernt. Die Lösung wurde nun langsam auf -60°C abgekühlt, wobei ein feinflockiger Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abgesaugt, bei 20°C mit wenig Äther gewaschen, im Vakuum getrocknet und dreimal aus CS_2 umkristallisiert. Weiteres S_8O wurde aus dem bei der Reaktion entstandenen Bodenkörper isoliert. Ausbeute: ca. 3 g. Alle Operationen wurden unter trockenem N_2 und mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt.

Eingegangen am 10. November 1971 [Z 585]

[1] 18. Mitteilung über Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen. – 17. Mitteilung: [2].

[2] R. Steudel, Z. Naturforsch. 26b, 750 (1971).

[3] R. Steudel u. G. Scheller, Z. Naturforsch. 24b, 351 (1969).

[4] R. Steudel, P. W. Schenk u. J. Bilal, Z. Anorg. Allg. Chem. 353, 250 (1967).

[5] L. Field u. W. B. Lacefield, J. Org. Chem. 31, 3555 (1966).

[6] P. W. Schenk, W. Kretschmer, R. Ludwig, R. Steudel u. M. Töpert, Angew. Chem. 77, 1089 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1093 (1965).

[7] Varian CH 7.

[8] Beckman IR-12.

[9] Das IR-Spektrum wird in der DMS-Kartei (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., und Butterworths, London) veröffentlicht.

[10] F. Fehér in G. Brauer: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. F. Enke-Verlag, Stuttgart 1960, Bd. 1, S. 315.

Thermische Bildung von 1-Propenylketen aus 2,4-Pentadienal^[**]

Von Peter Schiess und Paul Radimerski^[*]

Wie kürzlich mitgeteilt^[1], liefert die Gasphasenpyrolyse von 3,4-Epoxyzyclopenten (1) (14 Torr/1 s) bei 400°C 2-cis-Penta-2,4-dienal (2) und bei 500°C das 2-trans-Iso-

mere (3), welche durch ihre zu 8 bzw. 10% isolierten Din nitrophenylhydrazone^[2] charakterisiert wurden.

Wir konnten nunmehr zeigen, daß im Pyrolysat von (1) außer den erwähnten Aldehyden (2) und (3) bis zu 90% die stereoisomeren Propenylketene (4) und (5) enthalten sind. So bildet sich beim Auffangen der gasförmigen Pyrolyseprodukte von (1) bei -60°C in Methanol neben (2) und (3) ein Gemisch der stereoisomeren 3-Pentensäuremethylester (6a) und (7a)^[3]. Beim Auffangen in Äthanol entstehen die entsprechenden Äthylester (6b) und (7b)^[3] sowie in ätherischer Anilinlösung die beiden Anilide (6c) und (7c) (Eutektikum vom Fp $64-66^\circ\text{C}$)^[3].

Eine Lösung der bei -80°C in CS_2 aufgefangenen Pyrolyseprodukte zeigt eine intensive Keten-Bande im IR-Spektrum bei 2180 cm^{-1} . Im NMR-Spektrum sind neben den Signalen der Aldehyde (2) und (3) (H^1 in (2): 10.23 ppm d , $J = 8 \text{ Hz}$; H^1 in (3): 9.77 ppm d , $J = 8 \text{ Hz}$) die Signale der Ketene (4) und (5) zu erkennen. Charakteristisch sind zwei Dubletts bei 3.93 und 4.05 ppm ($J = 10 \text{ Hz}$), welche den Aldoketen-H-Atomen in (4) und in (5) entsprechen^[4].

Tabelle. Zusammensetzung der bei der Gasphasenpyrolyse (1 Torr/0.1 s) entstehenden Produktgemische [a].

Verb.	Pyrolyse-Temp. ($^\circ\text{C}$)	(1)	(2)	(3)	(4) + (5)	Verhältnis (4):(5) [b]
(1)	290	99	1	—	—	—
	320	91	3	—	6	7:1
	350	78	4	—	17	3:1
	405	25	7	1	65	2:1
	490	—	7	3	90	1:1
	565	—	6	11	83	1:1
	600	—	5	17	78	1:1
(3)	600	—	4	22	74	1:1
(7d)	600	—	4	17	78	1:1

[a] In %, bestimmt aus dem NMR-Spektrum des in Methanol aufgefangenen Pyrolysats; [b] bestimmt durch Gaschromatographie der Methylester (6a) und (7a) (Kapillarkolonne 0.2 mm, 50 m, Castorwax; 60°C).

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß bei der Pyrolyse von (1) (1 Torr/0.1 s) ab ungefähr 300°C der cis-Aldehyd (2) als Primärprodukt auftritt. Die Ketenbildung setzt wenig oberhalb 300°C ein, wobei zunächst der Anteil des cis-Isomeren (4) überwiegt. Das bei 600°C entstehende Produktgemisch entspricht der Einstellung eines Gleichgewichts zwischen den isomeren Verbindungen (2)–(5), denn bei dieser Temperatur wird ausgehend von Epoxid (1), von trans-2,4-Pentadienal (3) oder von trans-3-Pentensäurechlorid (7d)^[5] ein Produkt angenähert gleicher Zusammensetzung erhalten. Aufgrund der Reihenfolge, in der die Verbindungen (2)–(5) mit zunehmender Temperatur im Pyrolysat auftreten, kann angenommen werden, daß (4) aus (2) entsteht, und daß sich bei höherer Temperatur außerdem die cis,trans-Gleichgewichte (2) \rightleftharpoons (3) und (4) \rightleftharpoons (5) einstellen (vgl. Formelschema).

Die Bildung von (4) aus (2) läßt sich als sigmatrope [1,5]-Verschiebung des Aldehyd-H-Atoms in (2) auffassen. Eine ähnliche Reaktion wurde von uns früher beim Belichten eines substituierten Pentadienaldehyds beobachtet^[6]. Neuerdings sind reversible [1,5]-Wasserstoffverschiebungen auch zur Deutung thermischer Isomerisierungsreaktionen ungesättigter Aldehyde vorgeschlagen worden^[7]. Der vorliegende Fall ist jedoch – soweit wir wissen – das erste Beispiel einer direkt beobachteten, thermischen Ketenbildung aus einem acyclischen, ungesättigten Aldehyd.

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Schiess und cand. chem. P. Radimerski
Institut für Organische Chemie der Universität
CH-4056 Basel, St.-Johanns-Ring 19 (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.396.70) sowie durch einen Forschungsbeitrag der Firma Ciba-Geigy unterstützt.