

Verfügung. Andererseits aber darf er sich von diesen Institutionen auch nicht die Lösung aller seiner Informationsprobleme erwarten. Viele Anregungen für seine Arbeit gewinnt er nur dadurch, daß er die Fachliteratur auf sich einwirken läßt, und bei grundsätzlichen Neuerungen in der Wissenschaft generell und speziell auf seinem Arbeitsgebiet ist dies neben kollegialen Kontakten der einzige Weg,

sich auf dem laufenden zu halten. Auch in einem Zeitalter der sehr großen und hochwirksam befragbaren Informationsspeicher werden also die laufend erscheinende Fachliteratur und die eigenen Literaturstudien des Wissenschaftlers ihren Platz behaupten können.

Eingegangen am 2. Juli 1973 [A 976]

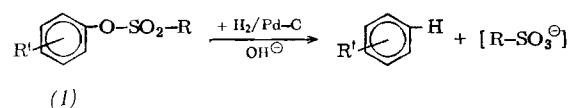
ZUSCHRIFTEN

Hydrierende Abspaltung phenolischer Hydroxygruppen

Von Karl Clauß und Harald Jensen^[*]

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

Der Heteroring des 1,2,3-Benzoxathiazin-4(3H)-on-2,2-dioxids öffnet sich bei katalytischer Hydrierung mit Palladiumkohle in Gegenwart äquivalenter Mengen Base zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff^[1]. Die Übertragung dieses Befunds auf Sulfonsäure-arylester (1) zeigte, daß sich phenolische Hydroxygruppen allgemein in Form ihrer Sulfonsäureester durch katalytische Hydrierung bei 20–40 °C und Atmosphärendruck abspalten lassen.



Basen wie Natronlauge, Alkalimetallalkoholate oder tertiäre Amine beschleunigen die Reaktion deutlich, wobei für einen glatten Verlauf äquivalente Mengen der Base günstig sind. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser und besonders Methanol. Die Temperatur wählt man zweckmäßig zwischen 20 und 40 °C, um Überhydrierung zu vermeiden. Als Katalysator dient Palladium auf Kohle; Platin- und Nickelkatalysatoren zeigen keine vergleichbare Aktivität. Im Gegensatz zur bekannten Spaltung von Sulfonsäure-arylestern mit überschüssigem Raney-Nickel^[2–5] genügen hier katalytische Mengen Palladium (1–1.5 mg Pd/mmol Ester).

Beispiele für die Hydrogenolyse sind in den Tabellen 1–3 zusammengestellt. Chlorsubstituenten werden hydrierend entfernt, wobei entsprechend mehr Base zugegeben werden muß, um den freigesetzten Chlorwasserstoff zu binden. Hydrierbare Gruppen, z. B. Formyl, werden hydriert, so daß man auf diesem Weg von Vanillin zum schwer zugänglichen *m*-Methoxybenzylalkohol gelangt.

Arbeitsvorschrift:

Das Phenol wird mit Methansulfonsäurechlorid in Gegenwart der äquivalenten Menge Pyridin bei 20–60 °C verestert. Zur Hydrierung röhrt man 60 mmol dieses Sulfonsäure-arylesters in 100 ml Methanol mit 60 mmol Triäthyl-

amin und 1.5 g (5-proz.) Palladiumkohle unter Wasserstoff bei 25–40 °C, bis die berechnete Menge Wasserstoff verbraucht ist, filtriert vom Katalysator ab und isoliert das Spaltprodukt (Benzol wurde nicht isoliert, sondern gaschromatographisch bestimmt).

Tabelle 1. Hydrierende Spaltung von Phenylestern C₆H₅—O—SO₂R zu Benzol (Palladiumkohle als Katalysator).

R	Lösungsmittel	Base	Ausb. [%]
H ₂ N	H ₂ O	NaOH	50
H ₂ N	CH ₃ OH	CH ₃ ONa	65
CH ₃	CH ₃ OH	CH ₃ ONa	75
CH ₃	CH ₃ OH	Et ₃ N	82
CH ₃ O—CONH	CH ₃ OH	CH ₃ ONa	90
C ₆ H ₅ —CONH [a]	H ₂ O	NaOH	70

[a] Das Chlorid dieser Säure wurde aus Benzoësäure und Chlorsulfonylisocyanat nach [6] synthetisiert.

Tabelle 2. Hydrierende Spaltung von Methansulfonsäure-arylestern (Palladiumkohle in Methanol, Triäthylamin als Base).

Aryl	Produkt	Ausb. [%]
1-Naphthyl	Naphthalin	72
2-Naphthyl	Naphthalin	91
3-Methoxy-phenyl	Anisol	65
4-Methoxy-phenyl	Anisol	72
3-Chlor-phenyl	Benzol	90
4-Chlor-phenyl	Benzol	85
2-Methoxy-4-formylphenyl	3-Methoxy-benzylalkohol	70

Tabelle 3. Hydrierende Spaltung von N-Methoxycarbonylamidoschwefelsäure-arylestern [a] zu Benzol (Palladiumkohle in Methanol, Natriummethanolat als Base).

Aryl	H ₂ [mol]	Base [mol]	Ausb. [%]
Phenyl	1	1	90
4-Chlor-phenyl	2	2	82
2,4,6-Trichlor-phenyl	4	4	55

[a] Dargestellt durch Addition von Methanol an Aryloxysulfonylisocyanate [7].

Eingegangen am 27. Juli 1973 [Z 900]

[1] K. Clauß u. H. Jensen, Angew. Chem. 85, 965 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 11 (1973).

[2] G. W. Kenner u. M. A. Murray, J. Chem. Soc. 1949, S 178.

- [3] S. Mitsui u. S. Imaizumi, J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sect. 79, 1436 (1958); Chem. Zbl. 1959, 17036.
[4] S. Mitsui, T. Watanabe u. S. Imaizumi, J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sect. 79, 1442 (1958); Chem. Zbl. 1959, 17037.
[5] Kyowa Fermentation Industry Co. Ltd., Franz. Pat. 1438 616 (1965); Chem. Abstr. 66, 11176m (1967).
[6] R. Graf, Angew. Chem. 80, 179 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 172 (1968).
[7] G. Lohaus, Chem. Ber. 105, 2791 (1972).

Einfache Synthese von Carbonylchloridfluorid und Carbonylbromidfluorid

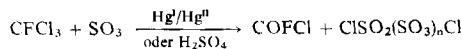
Von Günter Siegemund^[*]

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

Die bisher bekannten Darstellungsmethoden für Carbonylchloridfluorid und Carbonylbromidfluorid erfordern den Umgang mit Halogenfluoriden oder Fluorwasserstoff bzw. die Anwendung von Druck. Außerdem bilden sich bei diesen Synthesen^[1-3] Gemische von Carbonylhalogenidfluoriden unterschiedlicher Zusammensetzung.

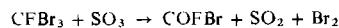
Wir fanden, daß die zu Phosgen führende, katalysierte Reaktion von Tetrachlorkohlenstoff mit Schwefeltrioxid^[4] auch auf Chlorfluor- und Bromfluor-methane übertragbar ist und einen bequemen Zugang zu COFCl und COFBr unter Verwendung konventioneller Glasapparaturen ermöglicht.

Bei Einwirkung von SO₃ auf Trichlorfluormethan, in Gegenwart von Quecksilbersalzen oder Schwefelsäure, entstehen schon bei Raumtemperatur ausschließlich Carbonylchloridfluorid und Sulfurylchlorid bzw. Polyschwefelsäurechloride.



COFCl ist nur durch mitgerissenes CFCl₃ verunreinigt, das durch Destillation gut abtrennbar ist.

Tribromfluormethan^[5] reagiert mit SO₃ ohne Zusatz von Katalysatoren einheitlich zu Carbonylbromidfluorid, Schwefeldioxid und Brom.



COF₂ ist gaschromatographisch auch hier nicht nachweisbar. Von den Nebenprodukten läßt sich Brom durch Addition an Trichloräthylen entfernen; Schwefeldioxid kann nur durch eine aufwendige Destillation abgetrennt werden, stört jedoch im allgemeinen nicht.

Carbonyldifluorid kann ebenfalls nach dieser Methode durch Umsetzung von CF₂Br₂ mit SO₃ synthetisiert werden.

Carbonylchloridfluorid

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Thermometer, Tropftrichter mit Tauchrohr, Magnetrührer und zwei übereinander gesetzten Dimroth-Kühlern (+10 °C, -30 °C) wurden innerhalb von 5 h bei 28-34 °C zu 600 g 65-proz. Oleum 275 g (2 mol) CFCl₃ gegeben. Das sich entwickelnde Gas

gelangte über die Kühler und durch eine H₂SO₄-Waschflasche in eine Kühlzelle (-78 °C), wo 138 g eines Gemisches kondensierten (3% CO₂, 23% CFCl₃, 74% COFCl ≈ 60% Ausb.).

In der gleichen Apparatur wurden 470 g (5.87 mol) SO₃, die je 1 g Hg₂SO₄ und HgSO₄ enthielten, innerhalb von 3 h mit 227 g (1.66 mol) CFCl₃ versetzt. Dabei stieg die Temperatur auf 61 °C. Das in der Kühlzelle kondensierte Produkt (142 g) wurde durch Tieftemperatur-Destillation fraktioniert [Ausb. 114 g ≈ 83% COFCl, Kp = -45 bis -40 °C^[11]: -42 °C].

Carbonylbromidfluorid

200 g (2.5 mol) SO₃ wurden in einem 500 ml-Dreihalskolben mit Thermometer, Tropftrichter, Magnetrührer und zwei übereinander angeordneten Kühlern (+10 °C, 0 °C) vorgelegt und innerhalb von 2 h bei 37-43 °C mit 135 g (0.5 mol) CFBr₃ versetzt. Vor der Kondensation wurde das gasförmige Produkt zur Entfernung von Brom durch eine UV-belichtete Waschflasche mit CHCl=CCl₂ geleitet. Aus dem farblosen Falleninhalt (80 g) wurden 60 g eines von -17.5 bis -10 °C siedenden Gemisches erhalten (3% CO₂, 29.5% SO₃, 67.5% COFBr ≈ 64% Ausb.).

Eingegangen am 27. Juli 1973 [Z 901]

[1] W. Kwasnik in W. Klemm: Inorganic Chem. Vol. 1, 242, FIAT-Berichte 1939-1946 (1948); R. R. Patty u. R. T. Lagemann, Spectrochim. Acta 15, 60 (1959).

[2] J. H. Simons, D. F. Herman u. W. H. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1672 (1946); H. J. Emeléus u. J. F. Wood, J. Chem. Soc. 1948, 2183; R. N. Haszeldine u. H. Iserson, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5801 (1957); K. O. Christe u. A. E. Pavlath, J. Org. Chem. 29, 3007 (1964).

[3] P. Voss u. H. Niederprüm, US-Pat. 3 595 763 (1971), Farbenfabriken Bayer.

[4] Beilstein: Handbuch der Organischen Chemie, Band III, System-Nr. 199, 4. Auflage.

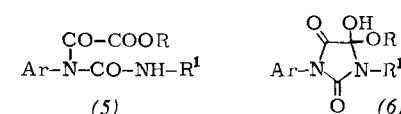
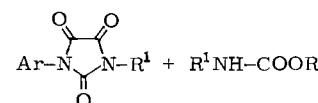
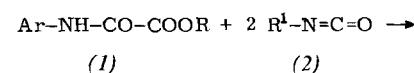
[5] J. M. Birchall u. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1959, 16.

Reaktionen von Isocyanaten mit N-Aryl-oxamidsäureestern^[1]

Von Kurt Kraft und Johannes Reese^[*]

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

Durch basenkatalysierte Umsetzung von N-Aryl-oxamidsäureestern (1) ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$) mit Isocyanaten (2) erhielten wir 1,3-disubstituierte 2,4,5-Trioxoimidazoli-



[*] Dr. G. Siegemund
Farwerke Hoechst AG
623 Frankfurt 80, Postfach 800320

[*] K. Kraft und Dr. J. Reese
Reichhold-Albert-Chemie AG, Forschungsabteilung Kunstharze
6202 Wiesbaden-Biebrich, Postfach 9101