

der oben gegebenen Vorschrift 510 mg (53% d.Th.) Rohprodukt. Die reine Verbindung III erhält man durch Umlösen aus Aceton-Petroläther. Schmp. 149° (Zers.).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ (192.2) Ber. C 61.83 H 7.27 N 14.42 Gef. C 61.13 H 7.34 N 14.16

4-Dimethylamino-o-chinon (I): Die Umsetzung wird, wie oben beschrieben, durchgeführt. Nur werden möglichst genau 0.32 ccm Dimethylamin (5 mMol) zugegeben. Man erhält 330 mg schwarze glänzende Nadeln, die nach 3 maligem Umkristallisieren bei 180–190° (Zers.) schmelzen. Die Verbindung enthält noch etwa 5% der „Bis“-Verbindung III.

$C_8H_9O_2N$ (151.5) Ber. C 63.56 H 6.00 Gef. C 61.72 H 6.33

4.5-Bis-äthylenimino-o-chinon (IV): Auf gleiche Weise erhält man aus 0.55 g Brenzcatechin (5 mMol) 680 mg (72% d.Th.) Rohprodukt. Eine höhermolekulare Verbindung (ca. 10%) lässt sich durch Digerieren mit warmem Aceton abtrennen. Die Acetonlösung wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und durch Zugabe von Petroläther die Abscheidung beendet. Dunkelrote Kristalle, die sich bei 149° explosionsartig zersetzen.

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ (190.2) Ber. C 63.15 H 5.30 N 14.73 Gef. C 64.08 H 5.36 N 14.34

4-Methyl-5-äthylenimino-o-chinon (V): Aus 10 mMol 4-Methyl-brenzcatechin erhält man bei Einhaltung der üblichen Arbeitsweise 890 mg (55% d.Th.) Rohprodukt. Aus Aceton-Petroläther 2 mal umkristallisiert, erhält man hellrote, feine Nadeln, die sich ab 120° langsam zersetzen.

$C_9H_9O_2N$ (163.2) Ber. C 66.24 H 5.56 N 8.59 Gef. C 66.84 H 5.71 N 8.55

409. Gerhard Geiseler und Friedrich Asinger: Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in Paraffinkohlenwasserstoffen von ihrer Stellung in der Molekel, IV. Mitteil.¹⁾: Über die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit der Carbonsäurechloridgruppe von ihrer Stellung in der Molekel

[Aus dem Hauptlaboratorium der Leuna-Werke, Leuna, Krs. Merseburg]

(Eingegangen am 3. September 1956)

Es wird über die Hydrolyse der 8 verschiedenen theoretisch möglichen geradkettigen Undecancarbonsäurechloride berichtet.

Das Isomere mit endständiger Carbonsäurechloridgruppe reagiert erheblich schneller als die mit innenständiger Säurechloridgruppe. Von diesen hydrolysiert das Undecan-carbonsäure-(2)-chlorid am raschesten. Die Umsetzungsgeschwindigkeit nimmt immer mehr ab, je weiter die funktionelle Gruppe gegen die Mitte der Molekel angeordnet ist. Eine Erklärung für diese Erscheinung wird gegeben.

Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen von der Stellung haben erstmals F. Asinger und H. Eckoldt²⁾ Untersuchungen an Hand der isomeren geradkettigen Hexadecylbromide angestellt. Primäres Hexadecylbromid reagiert mit Cyclohexylamin etwa 100mal rascher als die sekundären Bromide mit der Stellung der Bromatome am Kohlenstoffatom 3, 4, 5, 6, 7 und 8. Nur das Hexadecylbromid-(2) macht eine Ausnahme. Es reagiert praktisch doppelt so schnell wie die übrigen sekundären Bromide, die sich mit etwa gleicher Geschwindigkeit umsetzen.

¹⁾ III. Mitteil.: F. Asinger, G. Geiseler u. H. Eckoldt, Chem. Ber. 89, 1233 [1956].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 579 [1943].

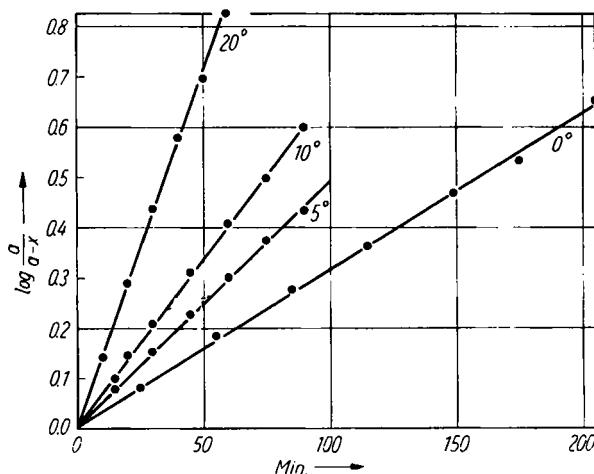
Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Hydrolyse der isomeren *n*-Dodecansulfochloride¹⁾. Das Dodecan-1-sulfochlorid reagiert jedoch nur etwa 10 mal schneller als das Dodecan-2-sulfochlorid und dieses wiederum ungefähr 1.3 mal rascher als die übrigen Isomeren.

Aus beiden Beispielen folgt, daß die Bindung der funktionellen Gruppe am primären Kohlenstoffatom eine relativ hohe Reaktionsfähigkeit bedingt. Eine Bindung am sekundären Kohlenstoffatom setzt die Umsetzungs geschwindigkeit herab. Die sekundären Isomeren reagieren unter sich fast gleich schnell mit Ausnahme des etwas rascher reagierenden 2-Isomeren.

In der vorliegenden Mitteilung wird über die Abhängigkeit der Hydrolyse geschwindigkeit der Carbonsäurechloridgruppe von ihrer Stellung in der *n*-Paraffinmolekel berichtet. Den Messungen zugrunde liegen die 6 isomeren *n*-Undecancarbonsäurechloride, die mit Ausnahme des Laurinsäurechlorids in der Literatur noch nicht beschrieben sind.

Die ihnen entsprechenden Säuren hingegen sind alle bekannt. Sie wurden von uns in Anlehnung an die Vorschriften von J. von Braun und Mitarbb.³⁾ durch Malonestersynthese hergestellt und mit Hilfe von Thionylchlorid in die Säurechloride übergeführt. Die für die Untersuchung verwendeten Verbindungen sind im Versuchsteil beschrieben.

Die Hydrolyse wurde in wässrigem Aceton durchgeführt. Da die Reaktion außerordentlich schnell verläuft, mußte der Wasseranteil mit nur 5 % sehr niedrig gehalten werden. Die Molkonzentration an Säurechlorid wurde so gewählt, daß sich das Wasser in 40fachem Überschuß befand. Auf diese Weise konnte die Geschwindigkeitskonstante nach der Gleichung 1. Ordnung mit ausreichender Genauigkeit ermittelt werden (Abbild. 1). Die bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten zeigt Tafel 1.



Abbild. 1. Hydrolyse des Laurinsäurechlorids bei verschiedenen Temperaturen

³⁾ J. von Braun u. H. Kröper, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2880 [1929]; vergl. auch J. von Braun u. W. Teuffert, ebenda 62, 235 [1929].

Tafel 1. Hydrolysegeschwindigkeitskonstanten (Sek.⁻¹) der verschiedenen stellungsisomeren *n*-Undecancarbonsäurechloride

Laurinsäurechlorid

Temp. °C	0.0	0.4	1.0	5.0	10.0	10.0	10.0	11.6	20.0	20.0	20.0
$k \cdot 10^4$	1.23	1.22	1.43	1.93	2.93	2.66	2.75	2.97	5.55	5.50	5.57

Undecan-carbonsäure-(2)-chlorid

Temp. °C	9.7	10.0	20.1	30.0	Temp. °C	9.9	10.0	20.1	20.1	29.4	30.2
$k \cdot 10^4$	0.982	1.06	2.05	4.18	$k \cdot 10^4$	0.672	0.618	1.45	1.44	2.80	2.87

Undecan-carbonsäure-(4)-chlorid

Temp. °C	9.6	9.9	20.0	20.0	29.8	30.0	Temp. °C	10.1	20.0	30.1	30.2
$k \cdot 10^4$	0.375	0.482	0.897	0.855	2.13	2.03	$k \cdot 10^4$	0.332	0.735	1.45	1.45

Undecan-carbonsäure-(6)-chlorid

Temp. °C	20.0	30.0	30.1
$k \cdot 10^4$	0.623	1.19	1.23

In Abbild. 2 ist die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten dargestellt. Wie zu ersehen ist, folgt sie der Arrheniusschen Gleichung. Die graphisch ermittelten Parameter E und $\log A$ und die aus ihnen errechneten Geschwindigkeitskonstanten bei 20° zeigt Tafel 2.

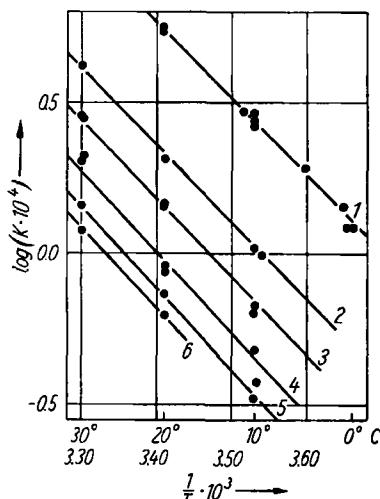


Abbildung. 2. Hydrolyse der isomeren *n*-Undecancarbonsäurechloride:

1. Laurinsäurechlorid,
2. Undecan - carboxylic acid - (2) - chloride
3. Undecan - carboxylic acid - (3) - chloride
4. Undecan - carboxylic acid - (4) - chloride
5. Undecan - carboxylic acid - (5) - chloride
6. Undecan - carboxylic acid - (6) - chloride

Tafel 2. Hydrolyse der *n*-Undecancarbonsäurechloride in wässrigem Aceton (k , Sek.⁻¹)

Verbindung	$k_{20^\circ} \cdot 10^4$	$\log^{10} A$	E (kcal)
Laurinsäurechlorid	5.72	5.748	12.050
Undecan-carboxylic acid - (2) - chloride	2.15	5.809	12.700
Undecan-carboxylic acid - (3) - chloride	1.42	5.629	12.700
Undecan-carboxylic acid - (4) - chloride	0.937	5.516	12.790
Undecan-carboxylic acid - (5) - chloride	0.712	5.292	12.650
Undecan-carboxylic acid - (6) - chloride	0.627	5.139	12.520

Aus den Ergebnissen ist zu ersehen, daß auch hier wie bei den früheren Beispielen das Isomere mit endständiger funktioneller Gruppe erheblich schneller reagiert als das mit innenständiger Funktion. Jedoch ist der Unterschied nicht so groß wie bei den *n*-Hexadecylbromiden und den *n*-Dodecansulfochloriden. Weiter zeigt sich, daß die Hydrolysegeschwindigkeitskonstanten der Carbonsäurechloride mit der Stellung der funktionellen Gruppe am C-Atom 3, 4, 5 und 6 nicht mehr gleich sind, sondern kleiner werden, je weiter die Carbonsäurechloridgruppe gegen das Innere der Molekel angeordnet ist. In geringem Maße ist diese Tendenz auch bei den Dodecansulfochloriden zu erkennen. Da die Abnahme der Geschwindigkeitskonstante im wesentlichen nur durch den Häufigkeitsfaktor bedingt ist, scheinen hier vornehmlich sterische Effekte wirksam zu werden.

Es fällt auf, daß die relativen Unterschiede zwischen den Geschwindigkeitskonstanten aller Isomeren mit innenständiger Funktion eine gewisse Abhängigkeit von der Absolutgeschwindigkeit erkennen lassen. Die sehr langsam verlaufende Aminolyse der Hexadecylbromide zeigt keine Differenzierung in den Geschwindigkeitskonstanten der sekundären Isomeren; bei der schon schneller verlaufenden Hydrolyse der Dodecansulfochloride tritt sie bereits erkennbar in Erscheinung, und bei der noch schnelleren Hydrolyse der Carbonsäurechloride ist sie deutlich ausgeprägt. Daß dies kein Zufall ist, haben weitere analoge Untersuchungen ergeben, über die in Kürze berichtet werden soll. Die Annahme, daß sterische Unterschiede im Reaktionsablauf der einzelnen Isomeren bei sehr langsamen Reaktionen kaum oder nur wenig, bei schnellen Reaktionen jedoch deutlich wirksam werden, erscheint plausibel.

Beschreibung der Versuche

Herstellung der Undecancarbonsäurechloride: Die verschiedenen Undecancarbonsäuren wurden nach der Malonestersynthese hergestellt³⁾ und die betr. Chloride durch Umsetzung der Carbonsäuren mit Thionylchlorid gewonnen.

Als Beispiel sei nur die Herstellung des Undecan-carbonsäure-(4)-chlorids angegeben.

50 g Undecan-carbonsäure-(4) werden mit 120 g Thionylchlorid 24 Std. unter Rückfluß gekocht. Der Überschuß an Thionylchlorid wird hierauf unter verminderter Druck abgegast und der Rückstand i. Vak. destilliert.

Vorlauf	bis 98°/0.2 Torr	2 g
Hauptfraktion	98–103°/0.2 Torr	41 g, d. s. 75% d.Th.
Rückstand		8 g

Das Undecan-carbonsäure-(4)-chlorid ist eine farblose Flüssigkeit, $n_D^{20} = 1.4437$.
 $C_{12}H_{23}OCl$ (218.6) Ber. C 65.90 H 10.53 Cl 16.22 Gef. C 65.72 H 10.43 Cl 15.90

Eigenschaften und Chlorgehalt der Undecancarbonsäurechloride

	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	% Cl (ber. 16.2)
Undecan-carbonsäure-(1)-chlorid	120/2.6	1.4455	16.0
Undecan-carbonsäure-(2)-chlorid	99/0.15	—	16.4
Undecan-carbonsäure-(3)-chlorid	100/0.2	1.4429	16.1
Undecan-carbonsäure-(4)-chlorid	103/0.2	1.4408	15.9
Undecan-carbonsäure-(5)-chlorid	107/2.0	1.4437	16.4
Undecan-carbonsäure-(6)-chlorid	100/0.2	1.4427	15.8

Messung der Hydrolysegeschwindigkeit: In einen 500-ccm-Meßkolben wurden 470–480 ccm Aceton eingebracht, alsdann 0.03 Mol Säurechlorid eingewogen, die Lösung auf Hydrolysetemperatur vorgewärmt, schließlich schnell 10 ccm dest. Wasser hinzugefügt, bis zur Marke aufgefüllt und schnell umgeschüttelt. Obwohl diese Manipulation weniger als 1 Min. in Anspruch nahm, galt als Anfangswert nicht der Reaktionsbeginn, sondern erst die Zeit der ersten Probeentnahme. Es wurden jeweils 25-ccm-Proben dem Gemisch entnommen und in 100 ccm auf 0° gekühltes Wasser einfießen gelassen, das mit einer gleich großen Menge reinen Pentans überschichtet war. Durch intensives Schütteln gingen da nicht umgesetzte Säurechlorid und die Carbonsäure in das Pentan, während sich der abgespaltene Chlorwasserstoff in Wasser löste. Die Chlor-Ionen wurden nach Volhard titriert. Der Titrationsendpunkt war scharf. Zur Bestimmung des Endwertes wurde die Probe in Methanol gegeben und nach gelindem Erwärmen auf gleiche Weise titriert.

Reinigung des Lösungsmittels: Handelsübliches Aceton wurde zweimal über Natriumhydroxyd und Kaliumpermanganat rektifiziert.

Die Arbeit wurde im Jahre 1946 durchgeführt.

410. Hans Beyer und Hans-Joachim Haase: Über Thiazole, XXXI. Mitteil.¹⁾: Synthesen von 2.2'-Dihydrazino-bithiazolylen-(4.4') und 2.2'-Diamino-bi-1.3.4-thiodiazinylen-(5.5')

[Aus dem Institut für organische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald]
(Eingegangen am 12. September 1956)

Bei der Umsetzung von 1.4-Dihalogen-diacetyl mit 1-Acetyl- bzw. 1.1-Diphenyl-thiosemicarbazid oder mit Thiosemicarbazonen entstehen in absolut. Äthanol die entsprechenden Abkömmlinge des 2.2'-Dihydrazino-bithiazolyls-(4.4'). Durch saure Verseifung des 2.2'-Bis-[β -acetylhydrazino]-bithiazolyls-(4.4') ist das 2.2'-Dihydrazino-bithiazolyl-(4.4') zugänglich.

Aus 1.4-Dihalogen-diacetyl und Thiosemicarbazid bzw. dessen N^4 -substituierten Verbindungen, d. h. bei freier Hydrazingruppierung, werden das 2.2'-Diamino-bi-1.3.4-thiodiazinyl-(5.5') bzw. seine Derivate gebildet.

In früheren Mitteilungen²⁾ wurde beschrieben, daß bei den Umsetzungen von aliphatischen α -Halogen-ketoverbindungen mit Thiosemicarbazid in Abhängigkeit von der H-Ionenkonzentration des Mediums drei verschiedene Verbindungstypen entstehen, nämlich Thiazolyl-(2)-hydrazine, 2-Amino-1.3.4-thiodiazine und 3-Amino-thiazolon-(2)-imide. Die beiden ersteren lassen sich durch Einwirkung von konz. Salzsäure intramolekular in die 3-Amino-thiazolon-(2)-imide umlagern. Demgegenüber werden bei der Kondensation von ω -Brom-acetophenon mit Thiosemicarbazid, wie schon P. K. Bose³⁾ feststellte, vornehmlich das 2-Amino-5-phenyl-1.3.4-thiodiazin und nur wenig 4-Phenyl-thiazolyl-(2)-hydrazin gebildet. Versuche, diese beiden Verbindungen in das noch unbekannte

¹⁾ XXX. Mitteil.: H. Beyer, C.-F. Kröger, G. Berg, Ch. Bischoff u. M. Zander, Chem. Ber. 89, 2230 [1956]; vergl. H. J. Haase, Dissertat. (Teil A), Greifswald 1956.

²⁾ H. Beyer, W. Lässig u. E. Bulka, Chem. Ber. 87, 1385 [1954]; H. Beyer, W. Lässig, E. Bulka u. D. Behrens, ebenda 87, 1392 [1954]; H. Beyer u. G. Wolter, ebenda 89, 1652 [1956]. ³⁾ Quart. J. Indian chem. Soc. 1, 51 [1924]; C. 1925 I, 528.