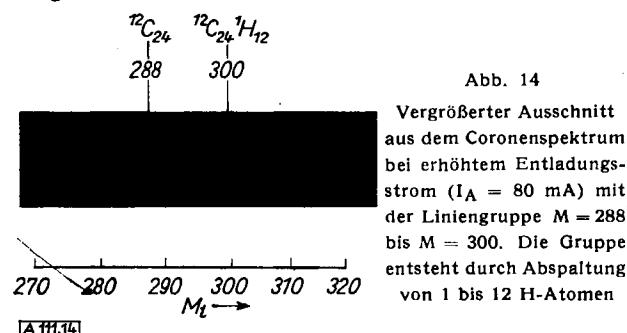


Mit der Vergrößerung des Entladungsstromes läuft eine steigende Aufheizung des Neutralgases durch Wechselwirkung der Ladungsträger mit den Gasmolekülen parallel.



Infolge der höheren kinetischen Energie führen Zusammenstöße zwischen den Teilchen bereits zur Wasserstoffabspaltung. Wie Abb. 14 zeigt, kann man auf diese Weise ein Spektrum gewinnen, das eine starke Liniengruppe enthält, die bei der Masse des Testdampfmoleküls beginnt und bis herab zum wasserstoff-freien Molekülrest jede Linie aufweist. Dadurch hat man eine Möglichkeit, bei aromatischen Kohlenwasserstoffen die Zahl der Wasserstoffatome festzustellen.

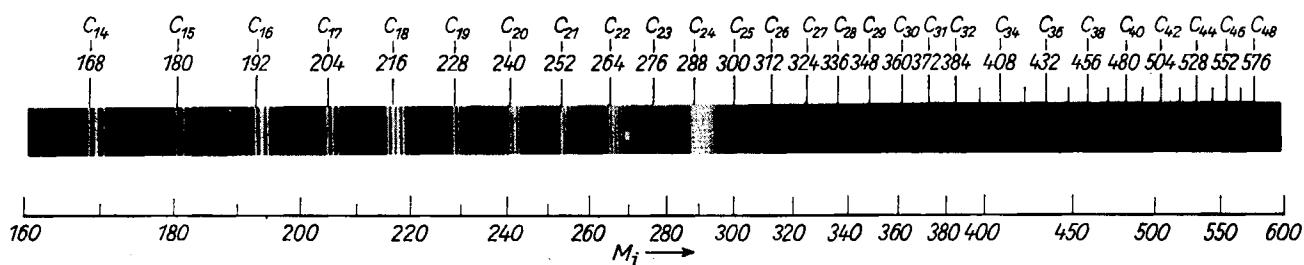


Abb. 15. Ausschnitt aus dem Coronenspektrum mit starker kritischer Aufspaltung. Außerdem tritt die Zusammenlagerung von Moleküleresten ein, deren Liniengruppen bis zur doppelten Sollmasse reichen ( $I_A = 500 \text{ mA}$ )

Bei weiterer Erhöhung des Entladungsstromes auf 100 mA und darüber wird die Temperatur in der Entladung soweit gesteigert, daß neben der Wasserstoff-Abspaltung in immer stärkerem Maße das Kohlenstoffgerüst abgebaut wird. Abb. 15 gibt einen Ausschnitt aus dem EA-Massenpektrum des Coronens,  $C_{24}H_{12}$ , bei hohem Entladungsstrom wieder. Bis herab zur Masse 24, d. h. bis zum  $C_2$ , treten im Abstand von 12 ME Gruppen von mehreren Li-

beim Phenanthren beobachtet werden und ist auch bei den anderen Substanzen unter gleichen Versuchsbedingungen zu erwarten.

Die mitgeteilten Ergebnisse wurden im Rahmen eines Forschungsauftrages des Amtes für Kernforschung und Kerntechnik, Berlin-Oberschöneweide, erhalten.

Eingegangen am 7. Juni 1960 [A 111]

<sup>18)</sup> E. Dörnenburg u. H. Hinterberger, Z. Naturforsch. 14a, 765 [1959].

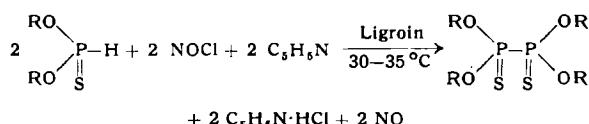
## Zuschriften

### Tetraalkyl-dithio-unterdiphosphate

Von Prof. Dr. J. MICHALSKI und Dr. A. ZWIERZAK

Institut für Organische Chemie der T. H. (Politechnika)  
Lódź (Polen)

Wir entwickelten kürzlich eine allgemeine Synthese von Tetraalkyl-unterdiphosphaten, die auf der Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Natrium-dialkylphosphiten beruht<sup>1)</sup>. Die Anwendung dieser Methode auf Natrium-dialkylthiophosphite führte jedoch nicht zu Tetraalkylestern der hypothetischen Dithio-unterdiphosphorsäure.



Tetraalkyl-dithio-unterdiphosphate entstehen in befriedigender Ausbeute, wenn man Nitrosylchlorid mit Dialkyl-thiophosphiten in Gegenwart von Pyridin umsetzt. Tabelle 1 enthält Ausbeuten und physikalische Konstanten der synthetisierten Derivate. Sie sind wenig reaktionsfähige Verbindungen und werden im Gegen-

R	Ausb. %	Kp °C/Torr	$n_D^{25}$
$C_2H_5$	58	94–95/0,01	1,4542
$C_3H_7$	49	106–107/0,01	1,4578
iso- $C_3H_7$	58	94–95/0,005	1,4488
$C_4H_9$	38	114–115/0,01	1,4582

Tabelle 1. Tetraalkyl-dithio-unterdiphosphate

satz zu Phosphorverbindungen mit Anhydridstruktur auch bei 120 °C nicht hydrolytisch gespalten.

Eingegangen am 2. Januar 1961 [Z 35]

<sup>1)</sup> J. Michalski u. T. Modro, Chem. and Ind. 1960, 1570.

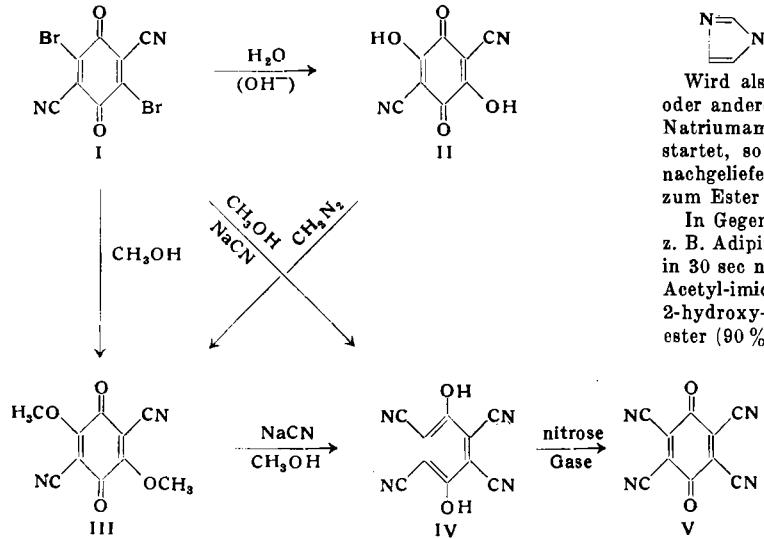
### Synthese von Cyananil und Cyananilsäure

Von Prof. Dr. K. WALLENFELS  
und Dipl.-Chem. G. BACHMANN

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Benzochinon bildet durch Addition von 2 Mol Blausäure 2,3-Dicyan-hydrochinon<sup>1)</sup>. Dies steht im Gegensatz zu analogen Additionsreaktionen, bei denen im allgemeinen die 2,5-substituierten Chinone oder Hydrochinone erhalten werden<sup>2,3)</sup>. Die Unter-

suchung der Halogen-Pseudohalogen-Austauschreaktion am System Chloranil/Kaliumcyanid hat gezeigt, daß im Gegensatz zu älteren Berichten<sup>4)</sup> und zum Verhalten von Halogen-anilen gegenüber anderen Nucleophilen<sup>5)</sup> auch hier die Cyanreste in 2,3-Stellung eintreten. Die „Cyananil-säure“ M. Richters<sup>4)</sup> hat sich als 2,3-Dicyan-5,6-dichlor-hydrochinon erwiesen<sup>6)</sup>. In 2,3-Dicyan-5,6-halogen-chinonen und -hydrochinonen (Chlor-, Brom-, Jodderivate<sup>6)</sup>) lassen sich die Halogenatome nicht gegen Cyangruppen austauschen. Dies steht im Einklang mit früheren Berichten<sup>7)</sup>.



Hingegen gelingt dies beim 2,5-Dicyan-3,6-dibrom-benzochinon (I). Diese Verbindung haben wir aus Dibrom-dihydroxy-terephthal-säure-ester über 2,5-Dimethoxy-3,6-dibrom-terephthal-säure-diäthylester ( $F_p$  98 °C), -dichlorid, -diamid, -dinitril und 2,5-Dihydroxy-3,6-dibrom-terephthal-säure-dinitril hergestellt.

I reagiert mit Wasser, schneller mit verd. NaOH, zur Cyananil-säure (II), die andere Eigenschaften hat, als sie beschrieben sind<sup>4)</sup>. Mit absolutem Methanol entsteht aus I in der Kälte langsam, beim Erhitzen schnell, das 2,5-Dicyan-3,6-dimethoxy-benzochinon (III), welches man auch aus II mit Diazomethan erhalten kann. Kochen von I mit NaCN in Methanol liefert das tief rote, stark orange fluoreszierende Salz des Tetracyan-hydrochinons (IV). Dieses erhält man auch aus III beim Kochen mit NaCN. Das freie Hydrochinon IV ist gelb und zeigt wie sein Dimethyläther in Lösung starke, grüne Fluoreszenz. Nitrose Gase oxydieren IV zum Tetracyan-benzochinon-(1,4) (Cyan-anil, V): hellgelbe, in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliche Kristalle, die tieffarbige Aromatenkomplexe bilden. Die Komplexe mit Benzol (tiefrot), Xylol (violett) und Pyren (blaugrün) sind tiefer gefärbt als bei Tetracyan-äthylen, dem stärksten bisher bekannten Komplexbildner dieser Art<sup>8)</sup>. Die Bestimmung der  $\pi$ -Acidität von Cyananil steht noch aus, doch ist ein hoher Wert zu erwarten, da die Verbindung die Strukturmerkmale des Benzochinons und des Tetracyan-äthylen in sich vereinigt. Im Gegensatz zum Tetracyan-äthylen ist Cyananil ein starkes Oxydationsmittel. Schon beim Lösen in Alkohol und sogar Wasser wandelt es sich in das Hydrochinon um, ebenso in indifferenten Lösungsmitteln beim Zusatz von Tetralin, Triphenylmethan und zahlreichen anderen Kohlenwasserstoffen.

Eingegangen am 30. Januar 1961 [Z 42]

<sup>1)</sup> J. Thiele u. J. Meisenheimer, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 625 [1900]. — <sup>2)</sup> E. H. Rodd: Chemistry of Carbon Compounds. Elsevier, Amsterdam, London, New York, Princeton 1956, Bd. III, S. 698. — <sup>3)</sup> C. F. Allen u. C. V. Wilson, J. Amer. chem. Soc. 63, 1756 [1941]. — <sup>4)</sup> M. Richter, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3469 [1911]. — <sup>5)</sup> K. Wallenfels u. K. Friedrich, Chem. Ber. 93, 3070 [1960]. — <sup>6)</sup> G. Bachmann, Diplomarbeit, Univ. Freiburg/Brsg. 1959. — <sup>7)</sup> E. A. Braude, A. G. Brook u. R. P. Linstead, J. chem. Soc. [London] 1954, 3569. — <sup>8)</sup> R. E. Murrifield u. W. D. Phillips, J. Amer. chem. Soc. 80, 2778 [1958].

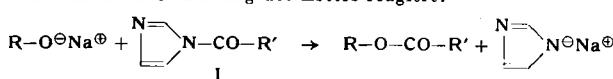
## Zur Ester-Synthese nach der Imidazolid-Methode

Von Doz. Dr. H. A. STAAB, Dipl.-Chem. W. ROHR  
und Dipl.-Chem. A. MANNSCHRECK

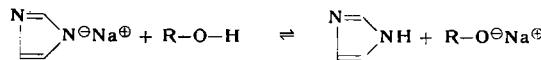
Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die Synthese von Carbonsäureestern aus Carbonsäuren und Alkoholen nach der Imidazolid-Methode<sup>1)</sup> wird durch katalytische Mengen Alkoholat wesentlich beschleunigt, so daß die Ester schon bei Raumtemperatur und in äußerst kurzen Reaktionszeiten mit sehr guten Ausbeuten entstehen. Der katalytische Effekt kommt

dadurch zustande, daß Alkoholat mit dem aus der Carbonsäure und dem N,N'-Carbonyl-diimidazol<sup>2)</sup> entstehenden Imidazolid (I) sehr schnell unter Bildung des Esters reagiert:



Gleichzeitig bildet sich Imidazol-natrium, das mit Alkoholen im Gleichgewicht steht (die Aciditätskonstanten von Imidazol und von Alkoholen sind annähernd von gleicher Größenordnung):



Wird also die Reaktion durch katalytische Mengen Alkoholat oder andere Alkali-Verbindungen, die wie Imidazol-natrium oder Natriumamid aus Alkoholen Alkoholate zu bilden vermögen, gestartet, so wird Alkoholat aus Alkohol und Imidazol-natrium nachgeliefert, solange es durch Umsetzung mit dem Imidazolid zum Ester verbraucht wird.

In Gegenwart von etwa 0,05 Äquivalenten Alkoholat setzt sich z. B. Adipinsäure-diimidazolid mit Methanol bei Raumtemperatur in 30 sec nahezu quantitativ zum Adipinsäure-dimethylester um. Acetyl-imidazol reagiert bei 20 °C in 5 min mit 1-Äthyleneimin-2-hydroxy-but-en-3 („Tetramin“) zum entsprechenden Essigsäure-ester (90 % Ausb.).

Ebenso wurden andere cytostatisch wirksame Ester des 1-Äthyleneimin-2-hydroxy-but-en-3 mit aliphatischen, ungesättigten und aromatischen Carbonsäuren sowie Ester hochgesättigter Carbonsäuren und Alkohole, wie Vitamin-A-acetat und der Vitamin-A-säureester des Vitamins A, bei Raumtemperatur in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten.

Nach dem in gleicher Weise katalysierten „Eintopfverfahren“ — d. h. unmittelbar aus Carbonsäuren, Carbonyl-diimidazol und Alkoholen ohne Isolierung der Imidazolide — wurden bei Raumtemperatur z. B. der Vitamin-A-säure-methylester (91 % Ausb.) sowie Ester teriärer Alkohole, wie Benzoësäure-tert.butylester (91 % Ausb.), erhalten. Carbonyl-diimidazol selbst reagiert mit Alkoholen in Gegenwart von 0,05 Äquivalenten Alkoholat ebenfalls schon bei Raumtemperatur in exothermer Reaktion zu Kohlensäureestern (Dibenzylester: 87 % Ausb.).

Eingegangen am 27. Januar 1961 [Z 40]

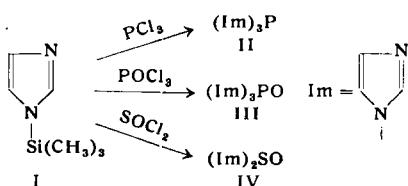
<sup>1)</sup> H. A. Staab, Angew. Chem. 71, 194 [1959]; die dort beschriebene Methode wurde inzwischen von H. Brockmann u. H. Lackner, Naturwissenschaften 47, 230 [1960], bei der Totalsynthese des Actinomycins C<sub>3</sub> verwendet; vgl. H. Brockmann, Angew. Chem. 72, 939 [1960]. — <sup>2)</sup> H. A. Staab, Angew. Chem. 68, 754 [1956]; Liebigs Ann. Chem. 609, 75 [1957].

## Reaktionen von N-Trimethylsilyl-imidazol mit Chloriden des Phosphors und Schwefels

Von Prof. Dr. L. BIRKOFER, cand. chem. W. GILGENBERG  
und Dr. A. RITTER<sup>1)</sup>

Chemisches Institut der Universität Köln

In Fortführung unserer Untersuchungen über die Aktivierung von N-Heterocyclen durch Silylierung<sup>2)</sup> setzen wir äquivalente Mengen von N-Trimethylsilyl-imidazol (I) mit Phosphortrichlorid als auch mit Phosphoroxychlorid in Benzol bei 10 °C um und erhielten direkt in 85 % Ausbeute analysenreines Tri-[imidazolyl-(1)]-phosphin (II,  $F_p$  154 °C) bzw. Tri-[imidazolyl-(1)]-phosphinoxid (III,  $F_p$  139 °C). II und III sind äußerst hygroskopisch. Im Gegensatz zu II, das sich bei Raumtemperatur nach einigen Tagen zersetzt, ist III sehr beständig. II ist ebenso reaktiv wie Di-[imidazolyl-(1)]-sulfid<sup>2)</sup>. Bei Einwirkung von Piperidin tritt sofort „Umphosphinierung“ unter Bildung von Tri[piperidyl-(1)]-phosphin<sup>3)</sup> ein.



Aus äquivalenten Mengen von I und Thionylchlorid gewannen wir in Toluol bei -10 °C das inzwischen von Staab und Wendel<sup>4)</sup> mit einem  $F_p$  von etwa 55 °C beschriebene N,N'-Thionyl-di-imidazol (IV) ebenfalls ohne Umkristallisation in analysenreiner Form,  $F_p$  78–79 °C, Ausbeute 86 %.

Eingegangen am 31. Januar 1961 [Z 43]

<sup>1)</sup> 10. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; 9. Mitteil. L. Birkofe, W. Konkol u. A. Ritter, Chem. Ber., i. Druck. — <sup>2)</sup> L. Birkofe, P. Richter u. A. Ritter, ebenda 93, 2804 [1960]. — <sup>3)</sup> Die Verbindung ist identisch mit der von A. Michaelis u. K. Luxembourg, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 2205 [1895] auf anderem Wege dargestellten. — <sup>4)</sup> H. A. Staab u. K. Wendel, Angew. Chem. 73, 26 [1961].