

auf 85 °C und destilliert (2c) in eine auf -78 °C gekühlte Vorlage ab. Nach 30 min erwärmt man die Reaktionsmischung rasch bis auf 150 °C und bringt die Destillation ab. Aus dem Destillat lassen sich nach Zugabe von festem Kaliumhydroxid 12,4 g (75 %) (2c) (gaschromatographisch rein, Apiezon; Kp = 87 °C) abscheiden.

Eingegangen am 29. Oktober 1968 [Z 897]

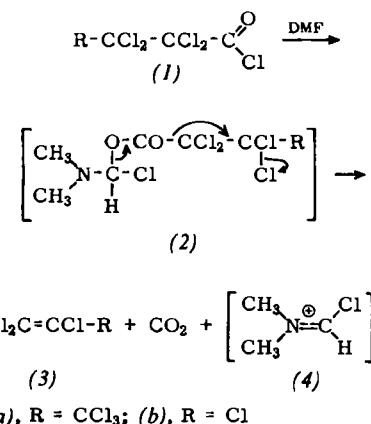
[*] Dr. W. Funke
Farwerke Hoechst AG
vormals Meister Lucius & Brüning
6230 Frankfurt (Main) 80

- [1] A. G. Hortmann u. D. A. Robertson, J. Amer. chem. Soc. 89, 5974 (1967).
- [2] S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1049, 2665 (1888).
- [3] W. J. Gensler, J. Amer. chem. Soc. 70, 1843 (1948).
- [4] (2a) polymerisiert teilweise während der Hydrierung, so daß nur 1,2 mol H₂ aufgenommen werden.

Vilsmeier-Reaktion mit fragmentierungsfähigen Säurechloriden

Von A. Roedig und W. Wenzel [*]

Perchlorbutyrylchlorid (1a)^[1] fragmentiert in Dimethylformamid bereits bei Raumtemperatur überaus rasch und vollständig zu Hexachlorpropen (3a). Da diese Reaktion in Abwesenheit von Basen verläuft, kommt ein zuvor gebildetes Anion als reaktives Substrat nicht in Betracht. Vielmehr ist anzunehmen, daß (1a) mit DMF intermediär eine Art Vilsmeier-Komplex (2a) bildet.



In diesem Fall müßte auch (4) auftreten, das bei der Säurechloridbildung aus Carbonsäuren und Sulfonsäuren mit Phosphorylchloriden, Thionylchlorid, Oxalylchlorid und Phosgen in DMF das eigentlich aktive Agens ist^[2]. Um zu prüfen, ob die Fragmentierung von (1a) mit der Bildung von (4) gekoppelt ist, haben wir die Reaktion in Anwesenheit von *p*-Nitrobenzoësäure durchgeführt, worauf neben (3a) *p*-Nitrobenzoylchlorid isoliert werden konnte.

Da (4) auch als Vilsmeier-Reagens zu Aldehydsynthesen herangezogen werden kann^[3], sollte die Fragmentierung von (1a) in Gegenwart von *N,N*-Dimethylanilin *p*-Dimethylaminobenzalchlorid liefern, wie wir es auch beobachteten.

Statt (1a) kann auch Perchlorpropionsäurechlorid (1b), wenn auch mit geringerer Wirkung, in die genannten Reaktionen eingesetzt werden, nicht aber Trichloracetylchlorid. Wie die Brauchbarkeit von (1a) und (1b) und das Versagen des Trichloracetylchlorids erkennen lassen, müssen die organischen Säurechloride mit DMF in einen fragmentierungsfähigen Komplex (2) eintreten können, der das zur Bildung von (4) notwendige Chloridion beisteuert. Der nicht fragmentierungsfähige DMF-Komplex des Trichloracetylchlorids^[4] ist sehr unbeständig und wird durch Wasser zu Chlormal, Trichloressigsäuredimethylamid, CO₂ und CCl₄ zersetzt.

p-Nitrobenzoylchlorid

6,4 g (38 mmol) *p*-Nitrobenzoësäure werden unter Feuchtigkeitsausschluß mit 14 g (1a) oder 10,6 g (1b) (jeweils 40 mmol) versetzt. Dann tropft man bei Raumtemperatur 60 ml trockenes DMF zu und erhitzt, sobald die Gasentwicklung abgeklungen ist, noch 1 Std. auf 100–105 °C. Anschließend werden (3) und DMF unter 0,01 Torr abdestilliert, worauf das als schwachgelbe Flüssigkeit zurückbleibende Säurechlorid beim Abkühlen erstarrt. Fp und Misch-Fp = 70–71 °C, Ausbeute mit (1a) 7,0 g (99 %), mit (1b) 2,3 g (32 %).

p-Dimethylaminobenzalchlorid und *p*-Dimethylaminobenzaldehyd^[5]

19,1 g (55 mmol) (1a) in 40 ml trockenem DMF werden unter Eiskühlung mit 6,7 g (55 mmol) Dimethylanilin versetzt. Nach 2 Std. Erwärmung auf 40 °C scheidet sich *p*-Dimethylaminobenzalchlorid beim Abkühlen in langen, schwachgelben Nadeln aus. Fp = 64–68 °C, Ausbeute 10,0 g (89 %). (Mit (1b) statt (1a) sinkt die Ausbeute auf 47 %.)

Nach schwachem Erwärmen in Wasser unter Zugabe von verdünnter NaOH bis zur alkalischen Reaktion wird der Aldehyd abgesaugt und getrocknet. Fp = 73–74 °C, Ausbeute 6,0 g (83 %), bezogen auf das Benzalchlorid.

Eingegangen am 30. Oktober 1968 [Z 898]

[*] Prof. Dr. A. Roedig und Dr. W. Wenzel
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

- [1] A. Roedig u. W. Wenzel, Chem. Ber., im Druck.
- [2] H. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid u. H. Zollinger, Helv. chim. Acta 42, 1653 (1959).
- [3] H. H. Bosshard u. H. Zollinger, Helv. chim. Acta 42, 1659 (1959).
- [4] I. L. Knunyants, Ju. A. Cheburkov u. Ju. E. Aronov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. 1966 (6), 1038; Chem. Abstr. 65, 10491 (1966).
- [5] Nach [3] wird mit stöchiometrischen Mengen DMF gearbeitet und zur Isolierung der Aldehyde mit Wasser oder Säure aufgearbeitet.

Disulfen

Von G. Opitz und H. R. Mohl [*]

Das bei der Bildung von Sulfen (H₂C=S₂) aus Mesylchlorid und Triäthylamin sowie aus Diazomethan und SO₂ bisher vergeblich gesuchte Sulfen-Dimere (1) wurde auf folgendem Wege gewonnen: Mesylchlorid liefert mit überschüssigem Trimethylamin in Tetrahydrofuran bei -20 °C ein pulvriges Additionsprodukt unbekannter Konstitution^[1]. Beim langsamen Erwärmen der Suspension auf Raumtemperatur wird unter Ockerbraunfärbung HCl eliminiert (75 % des dabei entstehenden Sulfens lassen sich mit dem Cycloadditionspartner *N*-(2-Methyl-1-propenyl)pyrrolidin nachweisen^[11]). Wird nach 90 Std. das Tetrahydrofuran abdestilliert und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure gerührt, so bleibt Disulfen (1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetroxid) (2) ungelöst zurück; Ausbeute 18 %.

Das in den meisten Solventien schwerlösliche Disulfen (1) kann aus Dimethylformamid (DMF) oder wäßrigem Di-

