

GERHARD HESSE und SURESH MAJMUDAR¹⁾Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Diazoverbindungen, III²⁾**Ester der schwefligen und selenigen Säure**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 31. Dezember 1959)

Aliphatische Diazoverbindungen reagieren mit alkoholischen Lösungen von Schwefeldioxyd oder Selendioxyd unter Bildung „symmetrischer“ Schwefligsäure- bzw. Selenigsäureester. Auch gemischte Ester sind auf diese Weise leicht zugänglich. Beim Erhitzen zerfallen sie unter Bildung der entsprechenden Äther. Dies tritt besonders bei den Selenigsäureestern so leicht ein, daß eine katalytische Verätherung der Alkohole durch die Diazoverbindungen möglich wird.

Diazomethan setzt sich in indifferenten Lösungsmitteln selbst bei -40° noch rasch mit Schwefeldioxyd um. In der Hauptsache erhält man Äthylensulfon²⁾, das nach der verbesserten Vorschrift in einer Ausbeute von 70% d. Th. isoliert werden kann (S. 1133). Dabei ist vollkommener Wasserausschluß wesentlich, sonst wird Dimethylsulfid in beträchtlicher Menge gebildet²⁾. In dieser Arbeit soll über das Verhalten alkoholischer Lösungen von Schwefeldioxyd und Selendioxyd gegen aliphatische Diazoverbindungen berichtet werden.

G. BAUMÉ und G. P. PAMFIL³⁾ sind der Ansicht, daß Schwefeldioxyd in Alkoholen nur solvatisiert vorliegt. Dagegen haben L. B. GUSS und J. M. KOLTHOFF⁴⁾ aus acidimetrischen Titrations und colorimetrischen Studien geschlossen, daß neben den Komponenten auch die sauren Ester der schwefligen Säure vorhanden sein müssen, entsprechend dem Gleichgewicht:



Sie lassen sich zwar nicht isolieren, wohl aber sind Alkalisalze davon bekannt⁵⁾.

Erwartungsgemäß reagieren alkoholische Lösungen von Schwefeldioxyd rasch unter Stickstoffentwicklung und Entfärbung mit Diazomethan. Neben wenig Äthylensulfon erhält man *neutrale Ester der schwefligen Säure*, einerseits mit dem eingesetzten Alkohol, andererseits mit Methanol; außerdem können in vielen Fällen noch die Methyläther der Alkohole isoliert werden (Tab. 1).

In allen Klassen aliphatischer Alkohole erhält man auf diese Weise bequem die gemischten Schwefligsäureester in vorzüglicher Reinheit. Nach orientierenden Versuchen reagieren andere Diazo-alkane entsprechend; die Reaktion ist also nicht

¹⁾ S. MAJMUDAR, Dissertat. Univ. Erlangen, 1957.

²⁾ II. Mitteil.: G. HESSE, E. REICHOLO und S. MAJMUDAR, Chem. Ber. **90**, 2106 [1957].

³⁾ J. Chim. physique **12**, 256 [1914].

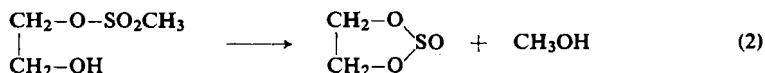
⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **66**, 1484 [1944].

⁵⁾ Beilstein, Handb. d. organ. Chem. I, 282.

Tab. 1. Reaktionen alkoholischer Schwefeldioxydlösungen mit Diazomethan

Alkohol R-OH	Ester RO-SO-OCH ₃		Äther R-O-CH ₃		Äthylensulfon C ₂ H ₄ SO ₂ Ausb. (%)
	Sdp./Torr	Ausb. (%)	Sdp./Torr	Ausb. (%)	
Methanol	46°/40	47	—	—	—
Äthanol	40°/12	48	—	—	9
Isopropylalkohol	42°/12	63	—	—	12
tert.-Butylalkohol	58°/12	63	—	—	13
Cyclohexanol	65°/0.3	64	35°/11	14	nicht isoliert
Glykol	—	—	38°/20	16	—
Benzylalkohol	81°/0.1	11	72°/11	7.5	nicht isoliert
Benzhydrol	—	—	—	—	40

auf Alkyl-*methyl*-sulfite beschränkt. Äthylenglykol und vermutlich auch andere α -Glykole reagieren weiter; primär gebildetes Monomethylsulfite geht durch innere Umesterung⁶⁾ nach Gleichung (2)



in cyclisches Glykolsulfite⁷⁾ über. Hierbei dürfte Schwefeldioxyd oder seine mit den vorhandenen Alkoholen gebildeten sauren Ester katalytisch wirken. Glykol und Schwefeldioxyd allein — ohne Diazomethan — bilden diesen Ester nicht.

Besondere Verhältnisse liegen bei den aromatischen Alkoholen vor. Benzhydrol setzt sich auffallend träge um und wird zum größten Teil unverändert zurückerhalten. Hier reagiert Diazomethan bevorzugt in der gleichen Weise mit Schwefeldioxyd wie in indifferenten Lösungsmitteln, und man erhält kaum weniger Äthylensulfon als in Kohlenwasserstoffen (43% d. Th.)²⁾. Vermutlich liegt Gleichgewicht (1) hier mehr auf der Seite der Spaltung als in der aliphatischen Reihe.

Von diesen gemischten Estern der schwefligen Säure sind bisher nur wenige beschrieben⁸⁾. Genauer untersucht ist unseres Wissens nur Methyl-äthyl-sulfite⁶⁾, das aus Chlor-sulfinsäure-äthylester und Methanol erhalten wurde.

Der entstehende Chlorwasserstoff muß schon während der Umsetzung durch die berechnete Menge Pyridin neutralisiert werden, sonst erhält man durch Umesterung zugleich die beiden einfachen Ester, die sich bei der nachfolgenden Destillation nicht abtrennen lassen. Andererseits lagert Pyridin wie andere tertiäre Basen die Schwefligsäure-ester sehr leicht in Alkylsulfonsäure-ester um. Die offenbar recht geringe Ausbeute läßt vermuten, daß dies auch bei der genannten Darstellungsmethode für Methyl-äthyl-sulfite nicht ganz vermieden werden kann.

Die schönen Versuche von Voss⁶⁾ zur Umlagerung der symmetrischen Schwefligsäureester durch Basen scheinen späteren Bearbeitern entgangen zu sein. Die Ausbeuten bei den Versuchen von BISSINGER⁹⁾ mit Tri-*n*-butylamin sind niedriger.

⁶⁾ W. VOSS und E. BLANKE, Liebigs Ann. Chem. **485**, 271 [1931].

⁷⁾ R. MAJIMA und H. SIMANUKI, Proc. Imp. Acad. [Tokyo] **2**, 544; C. **1927**, 2415.

⁸⁾ E. BOURGEOIS und A. VANDE CASTEELE, Bull. Soc. chim. Belgique **36**, 149 [1927]; C. **1927** I, 2980.

⁹⁾ W. E. BISSINGER, F. E. KUNG und CH. W. HAMILTON, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3940 [1948].

Die neu hergestellten Stoffe sind farblose Flüssigkeiten von esterartigem Geruch. Gegen Wasser sind sie bemerkenswert beständig, werden aber in Gegenwart von Säuren oder Laugen rasch gespalten. Mit starken Laugen setzt die Reaktion schon in der Kälte unter Selbsterwärmung ein. Nach dem Abklingen, bei höheren Gliedern nach anschließendem Erwärmen auf dem Wasserbad, kann man das gebildete Sulfit jodometrisch in der üblichen Weise titrieren und so eine *Schwefelbestimmung* durchführen, die den Gesamtschwefel der Verbindungen ergibt.

Nur die niederen Glieder lassen sich unter Atmosphärendruck unzersetzt destillieren. Bei stärkerem Erhitzen zerfallen alle in Schwefeldioxyd und die Methyläther der eingesetzten Alkohole:



Diese Spaltung tritt so leicht ein, daß die Isolierung der höheren Glieder Schwierigkeiten macht. Beim Äthylenglykol tritt sie in Konkurrenz zu Reaktion (2) und stützt die Auffassung, daß auch hier zunächst ein gemischter Monomethylester der schwefligen Säure gebildet wird. Neben Glykolsulfit wurde Glykol-monomethyläther in etwa der gleichen Ausbeute isoliert.

Aus der Umsetzung von *Diphenyldiazomethan* mit Äthanol und Schwefeldioxyd haben H. STAUDINGER und F. PFENNINGER¹⁰⁾ eine Verbindung erhalten, die sie als Äthylester der Diphenylmethansulfonsäure ansprachen. Auch dieser Stoff zerfällt oberhalb von 120° glatt gemäß Gleichung (3) in Benzhydryl-äthyl-äther und Schwefeldioxyd. Von einem Sulfonsäureester würde man viel eher den Zerfall in die Sulfonsäure und Äthen erwarten. Auch läßt sich durch 4stdg. Erhitzen mit starker Kalilauge aller Schwefel als Sulfit erhalten. Beide Reaktionen sprechen mehr für Struktur II eines Esters der schwefligen Säure als für die bisher angenommene Formel I



Andererseits ist die STAUDINGERSche Verbindung gegen verdünnte Laugen weniger empfindlich als andere Schwefligsäureester. Eine merkbare Umsetzung tritt erst beim Erwärmen ein. Dabei wird aber zunächst nur Äthanol abgespalten und die freie schwefelhaltige Säure gebildet, die man auch direkt aus Diphenyldiazomethan und Schwefeldioxyd in wasserhaltigen Lösungsmitteln bekommt. Wenn hierbei keine Umlagerung eintritt, so wäre dies der erste saure Ester der schwefligen Säure, der in Substanz isoliert werden kann. Die endgültige Entscheidung zwischen den beiden Formeln dürfte auf spektroskopischem Wege zu erbringen sein.

Auch einige neutrale *Ester der selenigen Säure**) konnten durch Einwirkung von Diazomethan auf alkoholische Lösungen von Selendioxyd erhalten werden. Rein dargestellt wurden nur die niedrigsten Glieder:

	Std./Torr	Ausb. (% d. Th.)
Dimethylselenit	66°/12	34
Methyl-äthyl-selenit	72°/11	41

*) *Anm. b. d. Korr.*: Herr Kollege A. SIMON hatte die Freundlichkeit, uns auf seine ausführliche Bearbeitung der Selenigsäureester hinzuweisen, die demnächst in der Z. anorg. allg. Chemie erscheint. Das von ihm und R. PAETZOLD erhaltene Dimethylselenit ist nicht lichtempfindlich.

¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 1941 [1916].

Es sind farblose Flüssigkeiten von beißendem Geruch. An der Luft rauchen sie und zersetzen sich dabei. Sie sind in hohem Grade lichtempfindlich; daher mußte die ganze präparative Bearbeitung in der Dunkelkammer bei schwachem Licht vorgenommen werden. Auf der Haut rufen sie Ekzeme hervor, die aber gutartig waren und ohne besondere Behandlung rasch abheilten. Beim Erhitzen zerfallen sie noch leichter als die Schwefligsäureester in die Äther und Selendioxyd. Aus einem Ansatz mit Äthylenglykol konnte nur Glykol-dimethyläther erhalten werden.

Führt man die beschriebenen Reaktionen bei höherer Temperatur durch, so erfolgt der thermische Zerfall schon während der Bildung und man kommt zu einer *katalytischen Methylierung* der Alkohole durch Diazomethan unter Mitwirkung von Schwefel- oder Selendioxyd. Die Reaktion ist zwar präparativ brauchbar, aber durch die elegantere Katalyse mit Borfluorid¹¹⁾ inzwischen überholt.

Diazoessigester verhält sich im Prinzip wie Diazomethan, aber die Umsetzung kommt erst bei höherer Temperatur in Gang (Tab. 2). Unter diesen Bedingungen reagiert der Alkohol oft spontan, wenn der Ansatz die passenden Verunreinigungen enthält¹²⁾. In Gegenwart von Schwefeldioxyd besteht diese Unsicherheit nicht mehr, und auch ganz reiner Diazoessigester führt die meisten primären Alkohole leicht und sehr glatt in die Alkoxy-essigester über:



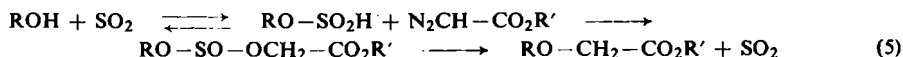
Sekundäre und tertiäre Alkohole reagieren sehr viel langsamer und erst unter Bedingungen, wo der Radikalzerfall des Diazoessigesters merkbar wird. Man erhält dann komplexe Gemische. Vielleicht läßt sich diese Katalyse zur auswählenden Verätherung primärer Hydroxylgruppen präparativ ausnutzen.

Tab. 2. Reaktionen von Alkoholen mit Diazoessigester und Schwefeldioxyd

Alkohol	Reaktionsbedingungen		Alkoxy-essigester	
	Temp.°C	Dauer (Std.n.)	Sdp./Torr	Ausb. (%)
Methanol	50	1/2	42°/12	98
Äthanol	55	1/2	52°/12	93
Äthylenglykol	30	4	68°/0.1	45% Mono-ester 22% Di-ester
Cyclohexanol	110	4	65°/0.1	26% als Amid isoliert
Propylalkohol	82	10		—
tert.-Butylalkohol	82	6		—

Wieder nimmt Äthylenglykol insofern eine Sonderstellung ein, als es fast explosionsartig reagiert. Man muß anfangs kühlen. Hier ließen sich die Ausbeuten zweifellos noch erhöhen, aber wir haben keinen Wert darauf gelegt, die Reaktion präparativ durchzuarbeiten.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch diese Reaktionen über Schwefligsäureester führen:



¹¹⁾ E. MÜLLER und W. RUNDEL; Angew. Chem. **70**, 105 [1958]; E. MÜLLER, M. BAUER und W. RUNDEL, Z. Naturforsch. **14b**, 209 [1959].

¹²⁾ TH. CURTIUS und N. SCHWAN, J. prakt. Chem. [2] **51**, 353 [1895]; TH. CURTIUS, ebenda [2] **95**, 168 [1917].

Sie ließen sich aber in keinem Fall isolieren. Bei Anwendung von Selendioxyd konnte der sehr zersetzliche Ester $C_2H_5O-SeO-OCH_2-CO_2C_2H_5$ annähernd rein erhalten werden, der bei jeder Rektifikation i. Vak. wieder von neuem Selendioxyd ausscheidet und die entsprechende Menge Äthoxyessigsäure-äthylester bildet. Noch unbeständiger war die entsprechende Verbindung aus Methanol; sie konnte nicht mehr isoliert werden.

Man sollte annehmen, daß Phenol als eine bereits saure Verbindung nur sehr geringer katalytischer Nachhilfe bedarf, um von Diazoessigester „alkyliert“ zu werden. Aber Schwefeldioxyd leistet diese Hilfe nicht. Es vermag nicht mehr im Sinne unserer Theorie den erforderlichen sauren Schwefligsäureester zu bilden. Ebenso wenig ist die „Kohlenstoffsäure“ Malonester dazu imstande. Das stärker basische Anilin dagegen ließ sich wieder sehr leicht umsetzen und gab Phenylglycin-äthylester¹³⁾ in einer Ausbeute von 94% d. Th.

Für einen orientierenden Versuch mit *Tellurdioxyd* wurde Äthylenglykol gewählt, da dieses Oxyd sich in den einfachen Alkoholen kaum löst.

Eine sichtbare Reaktion beginnt, unter Tellurabscheidung, erst bei 100°. Die Isolierung von [β -Hydroxy-äthoxy]-essigsäure-äthylester, $HOCH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, zeigt, daß auch eine Alkylierungsreaktion eintritt. Ein tellurhaltiges Zwischenprodukt konnte nicht gefaßt werden.

S. Majmudar dankt der ALEXANDER VON HUMBOLDT-STIFTUNG für die Gewährung eines Stipendiums herzlich.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

Äthylensulfon: In die destillierte und mit Na getrocknete Lösung von 9.6 g CH_2N_2 ¹⁴⁾ in Äther (500 ccm) wurde unter Kühlung mit Eis/Kochsalz 30 Min. lang SO_2 eingeleitet. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand (8.1 g) bei 64°/0.3 Torr rektifiziert. Ausb. 7.35 g (70% d. Th.) *Äthylensulfon*, Schmp. 19°. Der Rückstand (0.5 g) ist in der Hauptsache polymeres Äthylensulfon.

Methyl-alkyl-sulfite: Zur Herstellung wurde in allen Fällen analog verfahren. In eine mit KOH getrocknete Lösung von 6.8 g CH_2N_2 in 400 ccm Petroläther (50–66°), die in einer Kältemischung auf –15° vorgekühlt war, ließ man beispielsweise 45 g reinen, mit SO_2 gesättigten *Isopropylalkohol* unter Rühren eintropfen, wobei die Temperatur unter kräftiger N_2 -Entwicklung auf –10° anstieg. Das abdestillierte Lösungsmittel enthielt keinen Methylisopropyl-äther. Der Rückstand (16.2 g) wurde fraktioniert destilliert und gab 14.1 g (63.1% d. Th.) *Methyl-isopropyl-sulfit*, Sdp. 12 42°, und 0.9 g (12.1% d. Th.) *Äthylensulfon*, Sdp. 0.3 66°.

Dimethylsulfit, $C_2H_6O_3S$	(110.1)	Ber. C 21.82 H 5.49 S 29.12
		Gef. C 22.12 H 5.47 S 29.33
Methyl-äthyl-sulfit, $C_3H_8O_3S$	(124.2)	Ber. C 29.01 H 6.49 S 25.81
		Gef. C 29.23 H 6.37 S 25.52
Methyl-isopropyl-sulfit, $C_4H_{10}O_3S$	(138.2)	Ber. C 34.76 H 7.29 S 23.19
		Gef. C 34.85 H 7.26 S 23.02

*) Die Schmelzpunkte sind mit dem Heizmikroskop von Bock, Frankfurt a. M., bestimmt. Siedepunkte nicht korrigiert.

¹³⁾ TH. CURTIUS, J. prakt. Chem. [2] 38, 396 [1888].

¹⁴⁾ F. ARNDT, Organic Syntheses, Coll. Vol. II, S. 165, Verlag J. Wiley & Sons, Inc. New York 1950.

Methyl-tert.-butyl-sulfit, $C_5H_{12}O_3S$	(152.2)	Ber. C 39.45 H 7.94 S 21.06 Gef. C 39.77 H 7.95 S 21.45
Methyl-cyclohexyl-sulfit, $C_7H_{14}O_3S$	(178.2)	Ber. C 47.18 H 7.92 S 17.99 Gef. C 46.91 H 7.81 S 18.11
Methyl-cyclohexyl-äther, $C_7H_{14}O$	(114.2)	Ber. C 73.62 H 12.36 Gef. C 73.85 H 12.44
Methyl-benzyl-sulfit, $C_8H_{10}O_3S$	(186.2)	Ber. C 51.60 H 5.41 S 17.21 Gef. C 51.92 H 5.26 S 17.16
Methyl-benzyl-äther, $C_8H_{10}O$	(122.2)	Ber. C 78.63 H 8.25 Gef. C 78.66 H 8.37

Pyrolysen

1. 10.0 g *Methyl-cyclohexyl-sulfit* wurden in einem Destillierkolben mit absteigendem Kühler auf 135° erhitzt. Unter stürmischer Entwicklung von SO_2 ging eine farblose Flüssigkeit (4.9 g) über und es blieb nur ein geringer bräunlicher Rückstand. Das Destillat wurde rektifiziert und gab reinen *Cyclohexyl-methyl-äther*, Sdp.₁₁ 35°, 77% d. Th.

2. 3.5 g *Methyl-benzyl-sulfit* wurden i. Vak. der Wasserstrahlpumpe im Destillierkolben erhitzt. Bei 110° trat farblose Zersetzung unter Abgabe von SO_2 ein und *Benzyl-methyl-äther* (1.6 g, 66% d. Th.) destillierte über, Sdp.₁₁ 72°.

Glykolsulfit: Die Reaktion, mit 7.1 g *Diazomethan* in 450 ccm Petroläther (35–50°) und 30 g SO_2 -gesätt. *Äthylenglykol* bei 0° durchgeführt, dauerte 2½ Stdn. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde bei 34–41°/20 Torr *Glykol-monomethyläther* (2.5 g) und bei 65–71°/20 Torr rohes *Glykolsulfit* (4.8 g) erhalten. Danach ging ein untrennbares Gemisch von Glykol und Äthylensulfon über. — Die 2. Fraktion wurde zur Entfernung wasserlöslicher Bestandteile in 100 ccm Äther aufgenommen, zweimal mit je 50 ccm Wasser kräftig durchgeschüttelt, die Ätherlösung mit Na_2SO_4 getrocknet und der Rückstand rektifiziert: 2.9 g (14% d. Th.) *Glykolsulfit*, Sdp.₁₂ 65°.

Glykol-monomethyläther, $C_3H_8O_2$ (76.1) Ber. C 47.35 H 10.59
Gef. C 47.42 H 10.35

Glykolsulfit, $C_2H_4O_3S$ (108.1) Ber. C 22.22 H 3.73 S 29.66
Gef. C 22.33 H 3.77 S 29.46

*Einwirkung von SO_2 auf Diphenyldiazomethan in Äthanol*¹⁰⁾: In die gekühlte Lösung von 10 g *Diphenyldiazomethan* in 30 ccm absol. *Äthanol* wurde SO_2 eingeleitet. Die rote Farbe verschwand unter Abscheidung eines fast farblosen krist. Niederschlags. Er wurde durch Zusatz von Petroläther vervollständigt, abfiltriert (8.1 g = 57% d. Th.) und aus CS_2 umkristallisiert: *Diphenylmethansulfonsäure-äthylester* (I) oder *Benzhydryl-äthyl-sulfit* (II), Schmp. 71.5°.

$C_{15}H_{16}O_3S$ (276.3) Ber. C 65.20 H 5.84 S 11.56 Gef. C 65.05 H 5.77 S 11.72

Das Filtrat hinterließ nach Abdampfen der Lösungsmittel i. Vak. eine farblose Flüssigkeit, aus der 2.8 g *Benzhydryl-äthyl-äther* (25.4% d. Th.) fraktioniert wurde, Sdp._{0.5} 97°.

$C_{15}H_{16}O$ (212.3) Ber. C 84.86 H 7.59 Gef. C 84.75 H 7.38

Pyrolyse des schwefelhaltigen Esters I bzw. II: 5.0 g des Esters vom Schmp. 71.5° wurden in einem Destillierkolben i. Vak. der Wasserstrahlpumpe auf 140° erhitzt, wobei SO_2 entw. Anschließend Destillation an der Ölpumpe gab 3.1 g (82% d. Th.) *Benzhydryl-äthyl-äther*, Sdp._{0.5} 97°.

Dimethylselenit: Zu 450 ccm Petroläther (50–66°) mit 7.3 g CH_2N_2 ließ man unter Rühren und Kühlung auf -5° in H_2 -Atmosphäre die Lösung von 20 g frisch subl. SeO_2 in absol. *Methanol* zutropfen, wobei sich stürmisch N_2 entwickelte; gegen Schluß schied sich eine zweite flüssige Phase aus. Bei der Destillation i. Vak. wurde zwischen 62–68°/12 Torr eine farblose Fraktion erhalten; dabei schied sich bereits etwas SeO_2 im Kolben ab. Rektifizierung ergab 6.4 g (34% d. Th.) *Dimethylselenit*, Sdp.₁₂ 66°.

$C_2H_6O_3Se$ (157.0) Ber. Se 50.28 Gef.¹⁵⁾ Se 50.98

Alle Operationen wurden in der Dunkelkammer bei schwachem Licht ausgeführt. Man muß sich hüten, die Substanzen auf die Haut zu bringen, da sie Ekzeme verursachen.

Methyl-äthyl-selenit: In gleicher Weise wie oben beschrieben wurden aus 6.8 g CH_2N_2 in 400 ccm Petroläther und 20 g SeO_2 in 100 ccm absol. *Äthanol* 11.3 g (41% d. Th.) *Methyl-äthyl-selenit* erhalten, Sdp.₁₁ 72°.

$C_3H_8O_3Se$ (171.1) Ber. Se 46.16 Gef.¹⁵⁾ Se 46.36

Beide Ester sind in Wasser und Alkohol leicht löslich; in Kohlenwasserstoffen sinken sie zu Boden. Gegen anorganische Säuren scheinen sie recht stabil zu sein; sie reagieren auch nicht sofort mit NH_3 oder Bromwasser. $Ba(OH)_2$ und $FeCl_3$ geben farblose Niederschläge.

Einwirkung von Diazoessigester und SO_2 auf Alkohole

1. *Methanol*: Ein Rundkolben (100 ccm) mit Rückflußkühler, Thermometer und Zu- und Ableitung für Gase wurde mit 12.0 g frisch dest. *Diazoessigsäure-äthylester* und 50 ccm absol. *Methanol* beschickt. Beim Einleiten von SO_2 begann eine schwache N_2 -Entwicklung, die bei 50° lebhaft wurde. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. bei 50° war sie beendet und die gelbe Farbe verschwunden. Das überschüss. *Methanol* wurde dann abdestilliert und die zurückbleibende farblose Flüssigkeit rektifiziert. 12.2 g (98% d. Th.) *Methoxyessigester*, Sdp.₁₂ 42°.

$C_5H_{10}O_3$ (118.1) Ber. C 50.85 H 8.53 Gef. C 50.70 H 8.34

Ein gleicher Versuch ohne SO_2 gab nach 3 Stdn. 10.9 g *Diazoessigester* zurück und keinen *Methoxyessigester*.

2. *Äthanol*: Aus 10 g *Diazoessigester*, 40 ccm absol. *Äthanol* und SO_2 bei 55° erhielten wir wie oben 10.8 g (92.5% d. Th.) *Äthoxyessigsäure-äthylester*, Sdp.₁₂ 52°.

3. *Äthylenglykol*: 10 g *Glykol* wurden mit SO_2 gesättigt und portionsweise *Diazoessigsäure-äthylester* zugesetzt. Die N_2 -Entwicklung trat unter Selbsterwärmung sofort ein; der Ansatz wurde durch Wasserkühlung auf 30° gehalten. Zum Schluß wurde noch SO_2 eingeleitet. Nach Zugabe von insgesamt 22.7 g der Diazoverbindung wurde fast kein N_2 mehr entbunden. Destillation i. Vak. gab 0.4 g *Diazoessigester* zurück (42–55°/10 Torr). Dann folgte eine farblose wasserlösliche Fraktion I bei 43–53°/0.05 Torr (15.3 g) und schließlich bei 96–99°/0.05 Torr nochmals eine farblose Fraktion II (10.7 g). Der nicht mehr destillierbare Rückstand betrug nur 1.2 g.

Rektifizierung von I gab 0.7 g *Glykol* und 14.2 g (49% d. Th.) [β -*Hydroxy-äthoxy*]-*essigsäure-äthylester*, Sdp._{0.08} 68°.

$C_6H_{12}O_4$ (148.2) Ber. C 48.64 H 8.17 Gef. C 48.78 H 8.44

II wurde mit 100 ccm Äther verdünnt und zweimal mit je 50 ccm Wasser ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Destillation gab 9.9 g (22% d. Th.) *Äthylen-bis-[hydroxy-essigsäure-äthylester]*, Sdp._{0.08} 108°.

$C_{10}H_{18}O_6$ (234.2) Ber. C 51.28 H 7.75 Gef. C 51.30 H 7.55

¹⁵⁾ H. D. K. DREW und CH. R. PORTER, J. chem. Soc. [London] 1929, 2091.

Durch sechswöchige Einwirkung von konz. NH_3 wurde das *Diamid* erhalten (99% d. Th.), aus Äthanol Schmp. 184°.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (176.2) Ber. C 40.90 H 6.86 N 15.90 Gef. C 41.30 H 6.73 N 15.66

4. *Cyclohexanol*: In der bei Methanol benutzten Anordnung wurden 15 g *Cyclohexanol* und 20 g *Diazoessigester* mit SO_2 behandelt. Die N_2 -Entwicklung wurde erst bei 80° merkbar und war bei 110° noch träger als dort bei 50°; erst nach 4 Stdn. war die Diazoverbindung umgesetzt (Säureprobe). Überschüssiges *Cyclohexanol* wurde i. Vak. der Wasserstrahlpumpe abdestilliert (10.9 g). An der Ölpumpe wurden 8.4 g (26% d. Th.) unreiner *Cyclohexyloxy-essigsäure-äthylester* erhalten, Sdp._{0.1} 62–66°.

Amid (90% d. Th.), nacheinander aus Aceton, Äthanol und Cyclohexan krist., farblose Nadeln, Schmp. 97°.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (157.2) Ber. C 61.12 H 9.62 N 8.91 Gef. C 61.10 H 9.66 N 8.97

5. *Isopropylalkohol*: Ein Gemisch von 15 g *Diazoessigester* und 50 ccm *Isopropylalkohol* wurde unter Einleiten von SO_2 10 Stdn. im Sieden (82°) gehalten, da bei tieferer Temperatur keine Reaktion stattfand. Nach dem Abdestillieren des nicht umgesetzten Alkohols ging bei 50–70°/12 Torr ein farbloses Destillat über. Weder durch Rektifikation noch über das Amid ließ sich daraus ein einheitlicher Stoff erhalten.

6. *tert.-Butylalkohol*: Auch hier war erst beim Sieden (83°) eine Umsetzung zu erreichen, doch waren weder das Destillat noch ein Amid daraus in reine Stoffe aufzutrennen.

7. *Anilin*: Eine Mischung von 20 g *Diazoessigester* und 16.5 g reinem *Anilin* wurde unter Einleiten von SO_2 auf 100° erhitzt. Nach 1½ Stdn. war die anfangs lebhafteste N_2 -Entwicklung beendet. Destillation ergab 30.2 g (94% d. Th.) *Phenylglycin-äthylester*, Sdp._{0.3} 100°, der alsbald kristallisierte. Schmp. 58° (Lit.¹³): 58–59°.

Einwirkung von Diazoessigsäure-äthylester und SeO_2 auf Alkohole

1. *Äthanol*: In der Dunkelkammer wurden unter H_2 20 g SeO_2 in 100 ccm absol. *Äthanol* mit 18 g *Diazoessigester* vermischt. Die N_2 -Entwicklung kam erst bei ca. 70° in Gang, wurde bald ziemlich heftig und war nach 1½ Stdn. beendet. Eine geringe Menge rotes Selen schied sich kolloidal aus. Bei der Destillation ging nach dem überschüssigen Alkohol bei 48°/11 Torr ein erstes Destillat (7.4 g) und bei 44°/0.3 Torr ein zweites (12.4 g) über. Gleichzeitig schied sich SeO_2 aus. Die erste Fraktion war *Äthoxyessigsäure-äthylester*.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ (132.2) Ber. C 54.51 H 9.15 Gef. C 54.50 H 8.91

Das zweite Destillat ließ sich nur unter teilweiser Zersetzung rektifizieren, die durch Licht noch beschleunigt wird. Dabei schied sich SeO_2 aus, und es bildeten sich neue Anteile der ersten Fraktion. Die farblose Flüssigkeit hat einen reizenden Geruch und raucht an der Luft. Nach rascher Destillation unter H_2 hat sie annähernd die Zusammensetzung des Carbäthoxy-methyl-selenigsäure-äthylesters:

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Se}$ (243.1) Ber. C 29.60 H 4.97 Se 32.48
Gef. C 27.63, 27.50 H 5.44, 5.42 Se 30.95, 31.06

2. *Methanol*: In gleicher Weise konnten aus absol. *Methanol*, SeO_2 und *Diazoessigester* sowohl Dimethylsulfid wie ein selenhaltiges, noch zersetzlicheres Destillat erhalten werden.

3. *Glykol* reagiert in Gegenwart von SeO_2 rasch mit *Diazoessigester*. Auf die Aufarbeitung wurde verzichtet.

Einwirkung von Diazoessigester und TeO_2 auf Glykol: 20 g *Diazoessigsäure-äthylester*, 10 g *Äthylenglykol* und 16 g TeO_2 wurden 4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Es entwich

viel Gas, und graues Tellur (0.2 g) schied sich aus. Der Kolbeninhalt wurde mit Benzol aufgenommen, filtriert und fraktioniert. Außer Benzol und Glykol (5 g) wurden 2.9 g [β -Hydroxy-äthoxy]-essigsäure-äthylester erhalten, Sdp._{0.08} 68°.

$C_6H_{12}O_4$ (148.2) Ber. C 48.62 H 8.16 Gef. C 48.56 H 7.88

Der Rückstand wog 9.8 g. Ein tellurhaltiges Destillat wurde nicht gefunden.

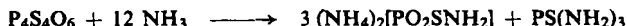
HELMUT BEHRENS und LUDWIG HUBER

Zur Kenntnis des Verhaltens von Nichtmetallchalkogeniden gegenüber flüssigem Ammoniak, VI¹⁾

Das Verhalten von Tetraphosphor-tetrathio-hexoxyd gegenüber flüssigem Ammoniak²⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 20. Januar 1960)

Tetraphosphor-tetrathio-hexoxyd, $P_4S_4O_6$, setzt sich mit flüssigem Ammoniak im Einschlußrohr bei Raumtemperatur gemäß



um. Der Reaktionsmechanismus wird aus der Struktur der $P_4S_4O_6$ -Molekel, aus den mengenmäßigen Anteilen der entstehenden Reaktionskomponenten sowie aus der verbrauchten Ammoniakmenge abgeleitet. Die Reaktion wird mit den entsprechenden Umsetzungen der analog gebauten Verbindungen P_4S_{10} und P_4O_{10} verglichen; die entsprechenden Verbindungen werden charakterisiert und in ihren Eigenschaften beschrieben.

Nachdem die Reaktionen von P_4S_{10} ³⁾ und P_4O_{10} ⁴⁾ mit flüssigem Ammoniak bereits bekannt sind, war es von Interesse, auch das Verhalten von Tetraphosphor-tetrathio-hexoxyd, $P_4S_4O_6$, in diesem Medium näher zu untersuchen, da diese Verbindung dem gleichen Bautyp angehört. Nach Elektronenbeugungsversuchen von A. J. STOSICK⁵⁾ liegen im $P_4S_4O_6$, das aus P_4O_6 mit der entsprechenden Menge Schwefel bei ca. 155°, oder auch durch Erwärmen von P_4O_{10} und P_4S_{10} im Molverhältnis 3:2 dargestellt werden kann, sämtliche sechs Sauerstoffatome in Brückenstellung vor, während die vier Schwefelatome außen an die vier Phosphoratome an-

¹⁾ V. Mitteil.: H. BEHRENS und L. HUBER, Chem. Ber. 93, 921 [1960].

²⁾ Über Teilergebnisse dieser Arbeit wurde anlässlich der Südwestdeutschen Chemie-Dozententagung in Tübingen, April 1959, vorgetragen: H. BEHRENS, K. KINZEL und L. HUBER, Angew. Chem. 71, 375 [1959].

³⁾ A. STOCK und B. HOFFMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 1967 [1906].

⁴⁾ M. BECKE-GOEHRING und J. SAMBETH, Z. anorg. allg. Chem. 297, 287 [1958], und die dort zitierte Literatur.

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 61, 1130 [1939].