

*Trennung von Phosphit- und Äthanphosphonat-Ionen:* Die neutrale oder schwach alkalische, Phosphit- und Äthanphosphonat-Ionen enthaltende Lösung wird bis zur bleibenden Gelbfärbung mit Bromwasser versetzt. Man muß dabei beachten, daß bei der Oxydation von Phosphit mit Brom pro Molekül 2 H<sup>+</sup>-Ionen frei werden. Wenn die Lösung sauer wird, reagiert aber Brom nur noch langsam mit dem Phosphit. Man muß deshalb immer den pH-Wert überprüfen und nötigenfalls etwas Lauge zugeben. Das entstandene Phosphat wird mit einer Lösung von Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gefällt. Um die Fällung quantitativ zu machen und überschüss. Ni-Ionen als Ni(OH)<sub>2</sub> auszufällen, muß nach Zugabe des Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> deutlich alkalisch gemacht werden. Das Phosphat kann vor der Fällung in einer Probe der Lösung mit Magnesia-mixtur oder Ammoniummolybdat nachgewiesen werden, man kann auch den Nickelphosphat- bzw. Nickelhydroxyd-Niederschlag auf Phosphat prüfen. Die Bromid-Ionen, die durch die Oxydation mit Bromwasser entstehen, werden nach Ansäuern der Lösung mit HNO<sub>3</sub> durch AgNO<sub>3</sub> gefällt. Vom AgBr wird abfiltriert, AgNO<sub>3</sub> im Überschuß zugegeben und die Lösung durch tropfenweise Zugabe von verd. Kalilauge neutralisiert. Dabei fällt das Silberäthanphosphonat in charakteristischen weißen Blättchen aus, die in trockenem Zustande silbrigen Glanz zeigen.

*Reaktion von Natriumdiäthylphosphit mit Dimethylsulfat:* Man überschichtet Natriumstaub mit absol. Äther und läßt unter Rühren und Kühlen die äquivalente Menge absol. Äthanol zutropfen. Zu der sich bildenden Suspension von Natriumäthylat läßt man dann die berechnete Menge Diäthylphosphit zutropfen. Das entstehende Natriumdiäthylphosphit löst sich in dem Äther/Äthanol-Gemisch auf. Zu dieser Lösung läßt man unter Rühren und Kühlen die äquivalente Menge Dimethylsulfat langsam zutropfen. Vom ausgefallenen Natriummethylsulfat wird abfiltriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert.

## KARL-DIETRICH GUNDERMANN und HELMUT SCHULZE

### Über Mercapto-acrylsäure-Derivate, VIII<sup>1)</sup>

## Ein neuer Typ der substituierenden Addition beim Maleinsäure-anhydrid

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

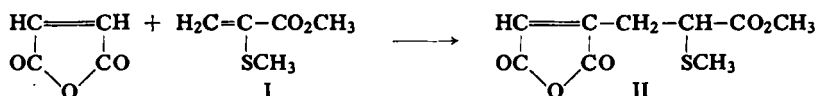
(Eingegangen am 24. Mai 1961)

Maleinsäure-anhydrid reagiert mit  $\alpha$ -Methylmercapto-acrylsäure-methylester im Sinne einer substituierenden Addition unter Bildung von [ $\beta$ -Methylmercapto- $\beta$ -carbomethoxy-äthyl]-maleinsäure-anhydrid im Gegensatz zur Addition von Maleinsäure-anhydrid an Methacrylsäure-ester und an andere olefinische Carbonsäure-ester, bei denen substituierte Bernsteinsäure-anhydride erhalten werden. Gegenüber Dienen wie Cyclopentadien und Cyclohexadien verhält sich  $\alpha$ -Methylmercapto-acrylsäure-ester normal als Dienophil.

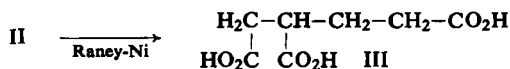
Vor einiger Zeit war die recht glatt verlaufende Dimerisierung von  $\alpha$ -Methylmercapto-acrylsäure-ester (I) zu  $\alpha,\alpha'$ -Bis-methylmercapto- $\alpha,\beta$ -dihydro-muconsäure-ester

<sup>1)</sup> VII. Mittel.: K.-D. GUNDERMANN und R. THOMAS, Chem. Ber. 93, 883 [1960].

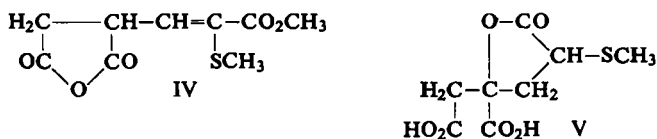
beschrieben worden<sup>2)</sup>, wobei als möglicher Bildungsmechanismus des Dimeren eine Art Dien-Synthese angesehen wurde. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, wie sich I einem typischen Philodien gegenüber verhält. Während *p*-Benzochinon bei der Umsetzung mit I kein definiertes Additionsprodukt lieferte (das Auftreten größerer Mengen von Chinhydron deutete auf nicht näher untersuchte Oxydationsreaktionen hin), gelang es, durch 15stdg. Erhitzen von Maleinsäure-anhydrid und I in siedendem Xylol mit etwa 50–60-proz. Ausbeute [ $\beta$ -Methylmercapto- $\beta$ -carbomethoxy-äthyl]-maleinsäure-anhydrid (II) darzustellen. Um dabei die Dimerisierung von I möglichst gegenüber der Additionsreaktion zu II zurückzudrängen, wurde jeweils ein Überschuß von 100% an Maleinsäure-anhydrid angewandt.



Die Struktur von II ergab sich wie folgt: in Gegenwart von alkoholischer Kalilauge wird 1 Mol. Benzylmercaptan angelagert, was auf eine aktivierte C=C-Doppelbindung hinweist (vgl. I. c.<sup>3)</sup>). II löst sich langsam in kaltem, ziemlich rasch in heißem Wasser auf; dabei wird keine Mercaptanabspaltung beobachtet. Aus der wäßrigen Lösung erhält man die dem Anhydrid entsprechende Ester-dicarbonsäure. Das II zugrundeliegende Kohlenstoff-Gerüst ergibt sich aus der hydrierenden Entschwefelung mit frisch vorbereitetem Raney-Nickel zu  $\beta$ -Carboxy-adipinsäure (III). Der Maleinsäure-anhydrid-Rest hat sich also an das  $\beta$ -ständige C-Atom von I angelagert.



Daß II ein substituiertes Maleinsäure-anhydrid ist und nicht das isomere Bernstein-säure-Derivat IV (dieses würde dem Umsetzungsprodukt aus Methacrylsäure-methyl-



ester und Maleinsäure-anhydrid entsprechen, welches von M. LORA-TAMAYO und Mitarbb.<sup>4)</sup> dargestellt wurde), ging einmal aus dem Verhalten von II bei der sauren Hydrolyse hervor: man erhielt eine kristalline Säure  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}$ , die zwei freie und eine lactonisierte Carboxylgruppe enthält. Das IR-Spektrum dieser Säure weist eine Bande bei 1780/cm auf – es liegt somit eine  $\gamma$ -Lactongruppierung vor. Da bei der Hydrolyse von II in saurem Milieu keine Abspaltung von Methylmercaptan auftritt, kann die Thioäthergruppe nicht an einer C=C-Doppelbindung sitzen (vgl. hierzu die Hydrolyse von dimerem  $\alpha$ -Methylmercapto-acrylsäure-ester<sup>2)</sup>). Die Lactonsäure muß somit

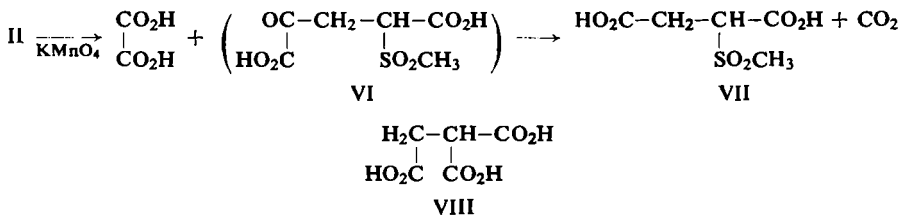
<sup>2)</sup> K.-D. GUNDERMANN und R. THOMAS, Chem. Ber. 92, 1503 [1959].

<sup>3)</sup> D. W. BEESING und Mitarbb., Analytic. Chem. 21, 1073 [1949].

<sup>4)</sup> M. LORA-TAMAYO, F. MARTIN-PANIZO und F. BONNET, An. Real Soc. españ. Física Quim., Ser. B 51, 711 [1955].

durch Addition der durch die Hydrolyse von II entstandenen Carboxylgruppe der Seitenkette an die C=C-Doppelbindung der Maleinsäure-Gruppierung entstanden sein und die Struktur V besitzen; angesichts der schon lange bekannten Ring-Ketten-Tautomerie bei  $\gamma,\delta$ -ungesättigten Carbonsäuren<sup>5)</sup> erscheint die Bildung des Lactonringes zu V durchaus möglich.

Den endgültigen Beweis für die Lage der Doppelbindung in II lieferte der oxydative Abbau: mit Kaliumpermanganat in neutralem bis schwach saurem Milieu wurde neben etwas Oxalsäure (ca. 20% d. Th.) als kristallines Hauptprodukt Methylsulfonyl-bernsteinsäure (65% d. Th.) (VII) erhalten, die durch Weiteroxydation der als Zwischenprodukt anzunehmenden  $\alpha$ -Keto- $\alpha'$ -methylsulfonyl-glutarsäure (VI) entstanden sein dürfte.



Auch papierchromatographisch ließ sich unter den Produkten der Permanganat-Oxydation von II keine Carboxy-bernsteinsäure (VIII) nachweisen, die beim Vorliegen der Struktur IV zu erwarten gewesen wäre. Die Ozonisierung von II verlief weniger übersichtlich, jedoch konnte nach alkalischer Aufarbeitung des Ozonisierungsproduktes neben ca. 60% d. Th. Oxalsäure auch Fumarsäure (37% d. Th.) isoliert werden. Nun geht Methylsulfonyl-bernsteinsäure (VII) in alkalischem Milieu leicht unter Abspaltung von Methan-sulfinsäure in Fumarsäure über; dieser glatte Übergang eines Sulfons mit  $\beta$ -ständiger aktivierender Gruppe in eine ungesättigte Verbindung entspricht einer allgemeinen, von H. J. BACKER formulierten Regel<sup>6)</sup>.

Somit ist unter den bei der Ozonolyse von II angewandten Bedingungen die Fumarsäure offensichtlich aus VII entstanden. Bemerkenswert ist die Stabilität von VII gegen auch hochaktives Raney-Nickel: beim Versuch, VII zu Bernsteinsäure hydrierend zu entschwefeln, wurden nur Spuren an letzterer erhalten.

Die Bildung von II aus Maleinsäure-anhydrid und I erinnert an die Addition von Furan an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde und Ketone<sup>7)</sup> und an die Addition von Pyrrol an Acrylsäure<sup>8)</sup>, die zu  $\alpha$ -[ $\beta$ -Carboxy-äthyl]-pyrrol führt, allerdings unter  $\text{BF}_3$ -Ätherat-Katalyse. Beim Maleinsäure-anhydrid ist jedoch eine substituierende Addition unter Bildung eines substituierten Maleinsäure-Derivates unseres Wissens noch nicht beobachtet worden. Vielmehr führten die Umsetzungen von Maleinsäure-anhydrid mit Crotonsäure-, Methacrylsäure- und anderen ungesättigten Estern als „En-Synthesen“<sup>9)</sup>

<sup>5)</sup> R. P. Linstead und H. N. Rydon, J. chem. Soc. [London] 1933, 580.

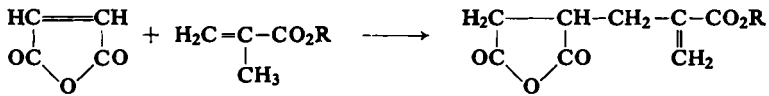
<sup>6)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 70, 92 [1951].

<sup>7)</sup> K. Alder und C. H. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 183 [1943].

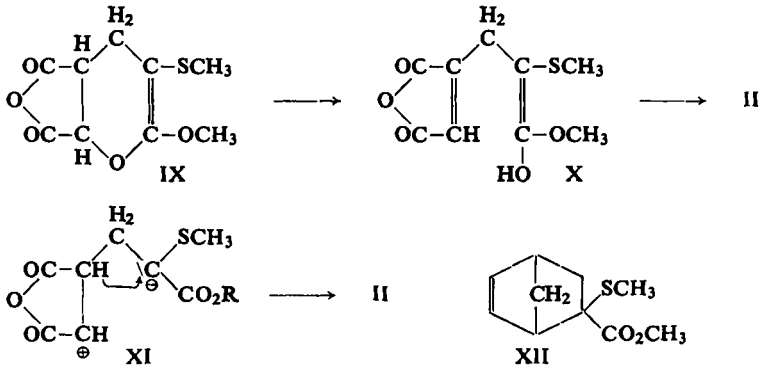
<sup>8)</sup> A. Treibs und K. H. Michl, Liebigs Ann. Chem. 589, 163 [1954].

<sup>9)</sup> K. Alder, F. Pascher und A. Schmitz, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 27 [1943]; K. Alder, H. Söll und H. Söll, Liebigs Ann. Chem. 565, 73 [1949].

stets zu substituierten Bernsteinsäure-anhydriden mit ungesättigter Seitenkette, in der die C=C-Doppelbindung gegenüber der Lage im Ausgangs-Ester im Sinne einer Allylverschiebung um ein C-Atom gewandert war<sup>4)</sup>, z. B.:



Somit erscheint auch bezüglich der Entstehung von II – analog wie bereits für die Bildung des dimeren  $\alpha$ -Methylmercapto-acrylsäure-methylesters diskutiert<sup>2)</sup> – das intermediäre Auftreten eines instabilen Dihydro-pyran-Derivates IX möglich, welches sich sogleich über X zu II isomerisiert. Infolge der Symmetrie der C=C-Doppelbindung des Maleinsäure-anhydrids kommt noch ein einfacherer Bildungsmechanismus für II in Betracht: das im Sinne eines „Ein-Stufen-Prozesses“ (vgl. C. K. INGOLD<sup>10)</sup>) zu erwartende Primärprodukt XI stabilisiert sich unter Wanderung eines Protons zu II.



An ein ausgesprochenes Dien wie Cyclopentadien addierte sich  $\alpha$ -Methylmercapto-acrylsäure-ester (I) in normaler Weise: man erhielt in ca. 40-proz. Ausbeute 2-Methylmercapto-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2)-ester (XII), der durch hydrierende Entschwefelung Bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2) lieferte. Analog verhielt sich Cyclohexadien gegen I; hier konnte der XII entsprechende Bicyclo-octen-ester nur in 10-proz. Ausbeute isoliert werden; Versuche zur Verbesserung der Ausbeute wurden bisher nicht unternommen.

Dem KULTUS-MINISTERIUM DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir sehr für die Förderung dieser Untersuchungen. Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, und den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS sind wir für die Überlassung von Chemikalien sehr zu Dank verpflichtet.

<sup>10)</sup> Structure and Mechanism in Organic Chemistry, S. 719, Cornell University Press, New York 1953.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*α-Methylmercapto-acrylsäure-methylester (I)*: In Vereinfachung des früher<sup>11)</sup> angegebenen Darstellungsverfahrens wird aus 83 g *S*-Methyl-isothiuronium-sulfat durch Erhitzen mit 5 *n* NaOH entwickeltes *Methylmercaptan* unter Kühlung mit Eis/Kochsalz in 150 ccm Dimethylformamid eingeleitet. Zu dieser Lösung gibt man 45 g feingepulvertes Kaliumbromid und 65 g Triäthylamin und läßt dann unter weiterer Eis/Kochsalz-Kühlung 65 g *α-Chloracrylsäure-methylester* zutropfen (ca. 30 Min.). Danach beläßt man noch 1 Stde. im Kältebad, um dann die Mischung langsam auf dem Dampfbade zu erwärmen. Man erhitzt 4 Stdn. rückfließend auf 100°, kühlt ab, gießt in 1 l Wasser, äthert gründlich aus, trocknet die Ätherauszüge 1 Stde. mit Calciumchlorid und fraktioniert. Das bei 77–85°/12 Torr übergehende Produkt wird nochmals rektifiziert.  $n_D^{20}$  1.5021. Ausb. 41 g (60% d. Th.).

[*β-Methylmercapto-β-carbomethoxy-äthyl*]-maleinsäure-anhydrid (*4-Methylmercapto-4-carbomethoxy-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (II)*): Zu einer Lösung von 35 g frisch dest. *α-Methylmercapto-acrylsäure-methylester* in 100 ccm trockenem Xylol gibt man 52 g frisch aus Äther umkrist. *Maleinsäure-anhydrid*. Dabei tritt deutliche Gelbgrünfärbung der Lösung auf. Man erhitzt 15 Stdn. rückfließend, destilliert Xylol und überschüssiges Maleinsäureanhydrid i. Vak. ab und fraktioniert den dunkelbraunen, viscosen Rückstand bei 0.4 Torr. Rohes *II* geht bei 150–160°/0.4 Torr als dickflüssiges, gelbes Öl von unangenehmem Geruch über; Ausb. 30–39.2 g (50–60% d. Th.). Zur Analyse wurde 2 mal rektifiziert. Sdp.<sub>0.4</sub> 155–157°,  $n_D^{20}$  1.5230.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>S (230.2) Ber. C 46.96 H 4.35 S 13.98

Gef. C 46.59 H 4.30 S 13.98 Mol.-Gew. 241 (nach RAST in Campher)

Als Vorlauf von *II* geht bei ca. 130°/0.4 Torr *Methylmercapto-bernsteinsäure-anhydrid* als gelbliches Öl über, das beim Stehenlassen an der Luft Kristalle von *Methylmercapto-bernsteinsäure* abscheidet. Nach Umkristallisieren aus Essigester/Benzin Schmp. 132°. Ausb. ca. 4.25 g.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S (164.2) Ber. C 36.59 H 4.87 S 19.51 Gef. C 36.79 H 3.70 S 19.42

Äquiv.-Gew. ber. 82.1, gef. 82.3.

Durch 6stdg. Schütteln von *II* mit der 10fachen Menge Wasser bei Raumtemperatur, Filtrieren und Eindampfen i. Vak. und anschließendes Trocknen bei 0.4 Torr erhält man *4-Methylmercapto-4-carbomethoxy-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.2)* als gelbliches, zähes Öl, welches auch bei längerem Stehenlassen nicht kristallisiert.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S (248.2) Ber. C 43.55 H 4.84 S 12.90 Gef. C 43.05 H 5.18 S 12.78

Äquiv.-Gew. ber. 124.1, gef. 125.

Leicht löslich in Wasser und den Alkoholen, wenig löslich in Benzol.

*β-Carboxy-adipinsäure (III) aus II*: 3 g *II* werden in 125 ccm Methanol mit ca. 15 g frisch hergestelltem Raney-Nickel (aus 30 g Legierung) 4 Stdn. rückfließend auf dem Dampfbad erwärmt. Der nach Abfiltrieren des Raney-Nickels und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende Rückstand wird mit 25 ccm konz. Salzsäure 5 Stdn. auf dem Dampfbade verseift. Man dampft i. Vak. zur Trockne und extrahiert den Rückstand mit Essigester. Aus den filtrierten Essigester-Auszügen bringt man *β-Carboxy-adipinsäure* durch vorsichtige Zugabe von Petroläther zur Kristallisation. Nach Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther Schmp. und Misch-Schmp.<sup>12)</sup> 121–122°; Ausb. 1.0 g (40% d. Th.).

*α-Methylmercapto-γ-carboxy-adipinsäure-γ-lacton (V)*: 2.7 g *II* werden mit 25 ccm konz. Salzsäure 5 Stdn. auf dem Dampfbade rückfließend erhitzt, wobei allmählich eine homogene

<sup>11)</sup> K.-D. GUNDERMANN und R. THOMAS, Chem. Ber. 91, 1330 [1958].

<sup>12)</sup> P. O. TAWNEY und E. J. PRILL, J. Amer. chem. Soc. 70, 2828 [1948].

Lösung entsteht. Danach dampft man i. Vak. zum Sirup ein, der bald zu kristallisieren beginnt, was durch Zugabe von sehr wenig Wasser beschleunigt wird. Man trocknet das Rohkristallisat scharf im Exsikkator und kristallisiert aus Essigester/Petroläther um. Ausb. prakt. quantitativ. Farblose Prismen, Schmp. 198°.

$C_8H_{10}O_6S$  (234.2) Ber. C 41.03 H 4.27 S 13.70 Gef. C 41.30 H 4.19 S 13.52

Äquiv.-Gew. ber. 117.1, gef. 119. Lacton-Titration: Äquiv.-Gew. ber. 78, gef. 70.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester, schwerlöslich in Petroläther, Benzin und Benzol. Beim Erhitzen in wäßr. Alkali tritt langsam Gelbfärbung ein; durch diese beginnende Zersetzung erklärt sich das etwas zu niedrige Äquivalentgewicht bei der Lacton-Titration.

*Methylsulfonyl-bernsteinsäure (VII) aus II*: 8.6 g II löst man heiß in 50 ccm Wasser und läßt die von geringen Mengen Öl abfiltrierte Lösung unter kräftigem Rühren zu einer Lösung von 28 g  $KMnO_4$  in 2 l Wasser tropfen. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen, saugt vom Mangandioxyd ab und engt das farblose, neutral reagierende Filtrat i. Vak. auf ca. 200 ccm ein. Nach Zugabe von 20 ccm Eisessig wird zum Sieden erhitzt (kräftige  $CO_2$ -Entwicklung) und soviel gesättigte Calciumacetatlösung tropfenweise zugegeben, bis sich der *Ca-Oxalat*-Niederschlag nicht mehr vermehrt. Nach Stehenlassen über Nacht wird letzteres abgesaugt. Ausb. 1.25 g (26% d. Th.).

Das Filtrat vom Calciumoxalat wird mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt und i. Vak. zur Trockne gedampft. Den gut getrockneten Rückstand extrahiert man mehrmals heiß mit Aceton (insges. ca. 300 ccm), entfärbt mit Kohle und dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab. Zurück bleiben 4.8 g (65% d. Th.) sogleich kristallisierende rohe *Methylsulfonyl-bernsteinsäure*, die man am besten wie folgt reinigt: man löst die rohe Säure in der 10fachen Menge Wasser, neutralisiert mit verd. Natronlauge, erwärmt 3 Stdn. mit ca. 20 g Raney-Nickel, filtriert anschließend vom Raney-Nickel ab, säuert mit Salzsäure an und dampft i. Vak. zur Trockne. Der Rückstand wird mit Aceton extrahiert und aus den auf ca. 100 ccm eingeengten Aceton-Extrakten die gereinigte *Methylsulfonyl-bernsteinsäure* durch Zugabe von Petroläther zur Kristallisation gebracht. Schmp. 167° (nach Sintern ab 155°) unter beginnender Gasentwicklung. Der Misch-Schmp. mit authent. *Methylsulfonyl-bernsteinsäure* (aus *Methylmercapto-bernsteinsäure* analog dem Verf. für *Äthylsulfonyl-bernsteinsäure* von P. FITGER<sup>13)</sup>) zeigt das gleiche Verhalten. Auch das IR-Spektrum der aus II erhaltenen Säure ist mit dem von authent. *Methylsulfonyl-bernsteinsäure* identisch.

$C_5H_8O_6S$  (196.1) Ber. C 30.62 H 4.09 S 16.35 Gef. C 30.59 H 4.13 S 16.03

Äquiv.-Gew. ber. 98, gef. 97.3.

IR-Spektrum:  $-C=O$ -Banden bei 1705 und 1750/cm;  $-SO_2$ -Banden bei 1160, 1280 und 1295/cm.

*Fumarsäure aus Methylsulfonyl-bernsteinsäure (VII)*: 0.5 g VII werden mit 20 ccm 10-proz. Natronlauge 3 Stdn. auf dem Dampfbad rückfließend erwärmt. Nach dem Abkühlen säuert man an, engt auf das halbe Vol. ein und isoliert nach mehrstündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur 0.25 g (85% d. Th.) *Fumarsäure*, Schmp. 283° (in geschloss. Röhrchen).

*Ozonisierung von II*: 1.1 g II werden in 30 ccm trockenem Chloroform bei 0° ozonisiert, bis kein Ozon mehr verbraucht wird. Danach dampft man das Lösungsmittel vorsichtig i. Vak. ab und oxydiert den Rückstand mit 40 ccm siedender 5-proz. Natronlauge, in welcher frisch bereitetes Silberoxyd (aus 5 g Silbernitrat) suspendiert ist (20 Min.). Nach Stehenlassen über Nacht säuert man mit konz. Salzsäure an, filtriert und fällt aus dem mit festem Natriumacetat abgepufferten Filtrat *Calciumoxalat*. Ausb. 0.4 g (65% d. Th.). Aus dem Filtrat hiervon erhält man durch Wiederansäuern auf pH 1 und gründliches Ausäthern 0.2 g (36% d. Th.) *Fumarsäure*.

<sup>13)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 2952 [1921].

*2-Methylmercapto-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2)-methylester (XII)*: 8 g *Cyclopentadien* und 14 g *α-Methylmercapto-acrylsäure-methylester* (beide frisch dest.) werden in 10 ccm Äther 14 Tage bis 3 Wochen bei Raumtemperatur stehengelassen. Die Fraktionierung ergibt 8–10 g (35–43% d. Th.) XII, Sdp.<sub>0.2</sub> 73–75°,  $n_D^{20}$  1.5190.

$C_{10}H_{14}O_2S$  (198.3) Ber. S 16.17 Gef. S 15.22

Durch 6stdg., rückfließendes Erhitzen der methanol. Lösung von XII mit der ca. 5fachen Gewichtsmenge frisch dargestellten Raney-Nickels, Abfiltrieren des Nickels, Eindampfen des Filtrates zur Trockne und 5stdg. Verseifen des Rückstandes mit Eisessig/Salzsäure (1:1) auf dem Dampfbad erhält man *Bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2)*, Schmp. und Misch-Schmp.<sup>14)</sup> 65–66° (nach Umkristallisieren aus Acetonitril).

*2-Methylmercapto-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5)-carbonsäure-(2)-methylester*: Aus 14 g *α-Methylmercapto-acrylsäure-methylester*, 8.5 g *Cyclohexadien-(1.3)* und etwas Phentiazin durch 30stdg. rückfließendes Erhitzen auf dem Dampfbad. Ausb. 2.2 g (10% d. Th.), Sdp.<sub>0.3</sub> 95–98°,  $n_D^{20}$  1.5249.

$C_{11}H_{16}O_2S$  (212.3) Ber. S 15.10 Gef. S 14.58

Hydrierende Entschwefelung analog XII gibt *Bicyclo-[2.2.2]-octan-carbonsäure-(2)*<sup>15)</sup>, Schmp. 83°.

<sup>14)</sup> O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. **460**, 118 [1928].

<sup>15)</sup> R. SEKA und O. TRAMOSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1379 [1942].

## GEORG WITTIG und ADOLF KREBS

### Zur Existenz niedergliederiger Cycloalkine, I<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg  
(Eingegangen am 24. Mai 1961)

Während — wie bereits bekannt — Cyclononin und Cyclooctin isolierbare Kohlenwasserstoffe sind, ließen sich trotz vielfacher Bemühungen anderer Autoren die niederrhomologen Cycloalkine nicht in substantia fassen. Eigene Versuche an Bishydrazonen der zugehörigen Cycloalkan-dione, die mit Quecksilberoxyd behandelt wurden, bestätigten das. — Daß diese Cycloalkine kurzlebig auftreten, konnte bei Wiederholung der Oxydationsreaktionen in Gegenwart von 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran sowie Phenylazid festgestellt werden. Die zu erwartenden Addukte wurden isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt. Die sinkenden Ausbeuten an Abfangprodukten legen den Schluß nahe, daß die Stabilitäten des Cycloheptins, Cyclohexins und Cyclopentins infolge der mit fallender Ringgröße wachsenden Spannung abnehmen.

Im Hinblick auf das intermediäre Auftreten von *Dehydrobenzol*, dessen Existenz und Zustand in Lösung noch problematisch ist<sup>2)</sup>, war es von Interesse, das Verhalten niedergliederiger *Cycloalkine* in Abhängigkeit von ihrer Ringgröße zu untersuchen. Im —CH<sub>2</sub>—C≡C—CH<sub>2</sub>—-System liegen alle vier Kohlenstoffatome infolge der sp-Bastardisierung der σ-Bindungen auf einer Geraden. Nach Betrachtungen an Drei-

<sup>1)</sup> Kurzmitteil.: G. WITTIG, A. KREBS und R. POHLKE, Angew. Chem. **72**, 324 [1960].

<sup>2)</sup> Vgl. G. WITTIG, Angew. Chem. **72**, 213 [1960]; s. jedoch R. HUISGEN, Angew. Chem. **72**, 91 [1960].