

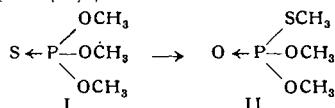
Piperidin-N-sulfonsäure-äthylester Kp 0,01 mm 90–95 °C
 Diäthylamin-N-oxy-sulfinsäure-methylester Kp 0,01 mm 75 °C
 Piperidin-N-sulfonsäure Fp 198 °C (Zers.; aus Wasser)
 N-oxy-acetyl-piperidin Kp 10 mm 76 °C
 N-Oxy-acetyl-diäthylamin Kp 10 mm 46–48 °C
 Die Temperatur-Angaben bei 0,01 mm Hg beziehen sich auf das Luftbad.
 Eingegangen am 19. Februar 1957 [Z 439]

Zum Verhalten von Thionophosphorsäureestern bei höheren Temperaturen

Von Dr. G. HILGETAG, Dipl.-Chem. G. SCHRAMM und cand.-chem. H. TEICHMANN

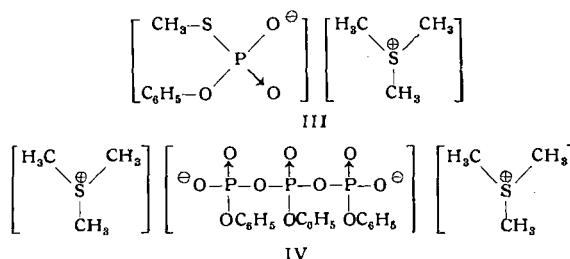
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Es ist mehrfach die Ansicht geäußert worden, daß Thionophosphorsäureester bei höheren Temperaturen sich mit mehr oder weniger guten Ausbeuten immer in die isomeren Thiolphosphate umlagern lassen^{1, 2)}, z. B. Trimethyl-thionophosphat (I) in Trimethyl-thiolphosphat (II).



Bei Untersuchungen an einigen Thionophosphaten haben wir gefunden, daß im obigen Sinne eindeutig verlaufende Isomerisierungen an gewisse konstitutive Voraussetzungen geknüpft sind.

Nahezu quantitative Isomerisierungen erhielten wir nur bei den Monoalkyl-diaryl-thionophosphaten (z. B. bei Diphenyl-methyl-thionophosphat und Bis-(p-nitrophenyl)-methyl-thionophosphat). Dagegen zeigten Dimethyl-aryl-thionophosphate und I ein abweichendes Verhalten. In diesen Fällen erhielten wir nach dem Verschwinden des Thionoschwefels statt der jeweils erwarteten isomeren Thiolester sirupöse Reaktionsprodukte, die in der Hauptsache aus kondensierten Phosphaten und vor allem aus einem Gemisch verschiedener Trimethyl-sulfoniumphosphate bestehen. Z.B. konnten wir aus dem nach 14 h Erhitzen des Dimethyl-phenyl-thionophosphates auf 135 °C anfallenden Reaktionsgemisch die Substanzen III und IV als kristallisierte Reaktionsprodukte isolieren, deren Konstitution durch Synthese sichergestellt wurde. IV ist, wie durch Syntheseversuche wahrscheinlich gemacht werden konnte, erst sekundär aus einem Thioltriphosphat entstanden.



Das unterschiedliche Verhalten dieser beiden Gruppen von Thionophosphaten drückt sich auch in den Kurvenbildern aus, die den zeitlichen Verlauf der Abnahme des Thionoschwefels bei einer gewählten Reaktionstemperatur darstellen.

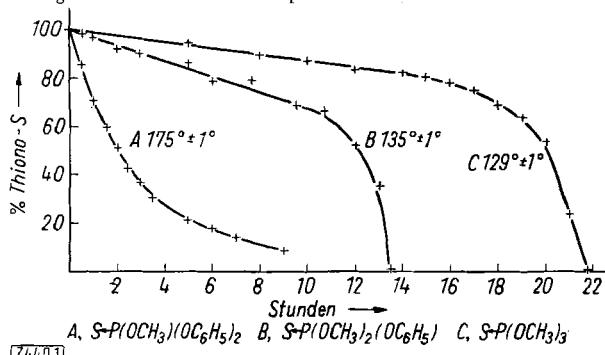


Bild 1. Zeitliche Abnahme des Thionoschwefels

¹⁾ E. G. Emmett u. H. O. Jones, J. Chem. Soc. [London] 1911, 713.
²⁾ G. Schrader: Die Entwicklung neuer Insekticide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphorverbindungen; Verlag Chemie, Weinheim, 2. Aufl., S. 54, 75. A. Henglein, G. Schrader u. R. Mühlmann, Z. analyt. Chem. 141, 276 [1954]. A. Henglein u. G. Schrader, Z. Naturforsch. 10b, 12 [1955]. R. L. Metcalf u. R. B. March, J. econ. Entomol. 46, 288 [1953]. T. R. Fukuto u. R. L. Metcalf, J. Amer. chem. Soc. 76, 5103 [1954].

Ursache des raschen Abfalls des Thionoschwefels gegen Ende der Reaktion bei den Kurven B und C ist, daß in dieser Phase durch Kondensationsreaktionen der intermedial entstehenden Thiolphosphate Dimethylsulfid gebildet wird, das in den Reaktionsablauf als „Beschleuniger“ eingreift.

In der Gruppe der Diaryl-methyl-thionophosphate läßt sich die Isomerisierung ebenfalls durch kleine Mengen Dimethylsulfid oder durch andere nucleophile Reagentien, wie z. B. durch Dimethylanilin, Thioharnstoff oder auch durch Natrium-O,O-diphenyl-thiophosphat stark beschleunigen. Wir sind der Meinung, daß in dieser Gruppe von Thionophosphaten die nicht katalysierte echte Isomerisierung als eine kryptionische Reaktion und die durch die oben genannten Zusätze stark beschleunigte Umlagerung als ionogene Kettenreaktion diskutiert werden kann.

Eingegangen am 18. Januar 1957 [Z 440]

Umsetzung von Chinonen mit Acetylen

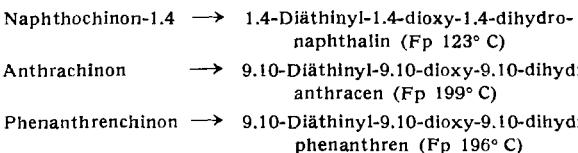
Von Prof. Dr. W. RIED und Dipl.-Chem. H. J. SCHMIDT
 Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Die Anlagerung von Acetylen an p-Benzochinon mit Natrium in flüssigem NH₃ gibt in 25 % Ausbeute 1,4-Diäthynyl-1,4-dioxy-cyclohexadien-2,5 (I) (Fp 196 °C). I ist im neutralen und alkalischen Medium beständig und kann unzersetzt sublimiert werden. Der Strukturbeweis gelang durch Hydrierung zum 1,4-Diäthyl-cyclohexanol-1,4 (Fp 144 °C), das auch durch Anlagerung von Acetylen an Cyclohexandion-1,4 zum 1,4-Diäthynyl-cyclohexanol-1,4 (Fp 202 °C) und nachfolgende Hydrierung erhalten wurde.

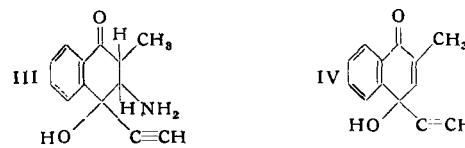


Bei der Einwirkung von verd. HCl auf I entsteht unter starker Wärmeentwicklung infolge Aromatisierung ein chlor-haltiges Produkt vom Fp 92 °C, das auf Grund der Abbaureaktionen als p-Äthynylchloracetophenon II erkannt wurde.

Die Anlagerung von Acetylen an andere Chinone ergibt:



Acenaphthenechinon liefert unter den Reaktionsbedingungen nur Acenaphthazin. 2-Methyl-naphthochinon führt zu einem Gemisch zweier Substanzen, vermutlich III und IV. III läßt sich leicht in IV überführen, z. B. durch Erhitzen über den Fp oder beim Erwärmen mit konz. Soda-Lösung.

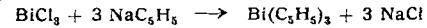


Eingegangen am 25. Februar 1957 [Z 442]

Wismut-tri-cyclopentadienyl

Von Doz. Dr. E. O. FISCHER und cand. chem. S. SCHREINER
 Anorganisch-chemisches Laboratorium der T.H. München

Durch Umsetzung von BiCl₃ mit NaC₅H₅ in polaren, protonen-inaktiven Lösungsmitteln (z. B. Tetrahydrofuran) in der Kälte und Umkristallisation unter sehr schonenden Bedingungen aus Petroläther wurde rotoranges Wismut-tri-cyclopentadienyl Bi(C₅H₅)₃ erhalten.



Die nur in der Kälte unverändert haltbare, in langen Nadeln kristallisierende, sehr oxydationsempfindliche Verbindung löst sich unter N₂ rotbraun in üblichen organischen Solventien (Benzol, Äther, Petroläther). Die kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Benzol ergab 409,6 (ber. 404,3). Die Substanz wandelt sich bei ~ + 20 °C rasch und irreversibel in eine schwarze Modifikation um, welche unter Polymerisationserscheinungen altert und unlöslich wird. Beide Formen sind diamagnetisch und werden in H₂O bereits bei Raumtemperatur hydrolytisch zersetzt unter Abspaltung von freiem C₅H₆. Noch vor dem Schmelzen oder