

Darstellung von Tetraalkyl-diphosphin-disulfiden, Tetraalkyl-diphosphinen und Dialkyl-phosphor-Verbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. W. KUCHEN und Dr. H. BUCHWALD

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Rhein.-Westf. T. H. Aachen

Die Reaktion von CH_3MgBr mit PSCl_3 führt zum Tetramethyl-diphosphin-disulfid $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$. Wir fanden, daß auch höhere Alkylderivate $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bei dieser Umsetzung in über 50 % Ausbeute Tetraalkyl-diphosphine $\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})\text{R}_2$ geben. Dargestellt wurden Tetraäthyl-diphosphin-disulfid, $\text{Fp} 77^\circ\text{C}$, Tetrapropyl-diphosphin-disulfid, $\text{Fp} 145^\circ\text{C}$, sowie Tetrabutyl-diphosphin-disulfid, $\text{Fp} 74^\circ\text{C}$, sämtlich farblose Nadeln (aus Äthanol). Sie lassen sich mit Zink in den Tetraalkyl-diphosphinen $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$ reduzieren. So entsteht Tetrapropyl-diphosphin $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Kp} 108^\circ\text{C}$, als farblose Flüssigkeit beim Erhitzen des Tetrapropyl-diphosphin-disulfids mit Zinkstaub auf 300°C .

Mit Brom in CCl_4 entstehen quantitativ nach



die Dialkyl-phosphor-thiobromide, z. B. Diäthylphosphor-thiobromid, $\text{Kp}_{12,5} = 112,5^\circ\text{C}$, Dipropyl-phosphor-thiobromid, $\text{Kp}_{12} = 129,5-130,5^\circ\text{C}$ und Dibutyl-phosphor-thiobromid $\text{Kp}_{12,5} = 159-160^\circ\text{C}$, sämtlich fast farblose Flüssigkeiten.

Durch längeres Kochen der Tetraalkyl-diphosphin-disulfide mit H_2O_2 und verd. NaOH werden die Dialkyl-phosphonsäuren erhalten. Da besonders die Säuren mit niedrigem Alkyl-Rest außerordentlich wasserlöslich sind, arbeite man wie folgt: Die Diphosphin-disulfide werden mit HgO in Benzol kurz zum Sieden erwärmt; aus den filtrierten Benzol-Lösung kristallisieren beim Ein-dunsten die Dialkyl-phosphonsäuren aus. Vermutlich entstehen zunächst die Säureanhydride nach:

$\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})\text{R}_2 + 3 \text{HgO} \rightarrow \text{R}_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{R}_2 + 2 \text{HgS} + \text{Hg}$, die wohl durch Feuchtigkeit in die Säuren $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ übergeführt werden. Dargestellt wurden Diäthyl-phosphinsäure, $\text{Kp}_{0,7} = 134^\circ\text{C}$, farbloses, viscoses Öl, erstarrt bei ca. 19°C ; Dipropyl-phosphinsäure, $\text{Fp} 59,5^\circ\text{C}$, weiße Kristalle; Dibutyl-phosphinsäure, $\text{Fp} 70,5^\circ\text{C}$, weiße Kristalle. Diese sind, wie kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol zeigen, in Lösung offenbar assoziiert.

Da die Dialkyl-phosphor-thiobromide bzw. Dialkyl-phosphor-bromide (aus Tetraalkyl-diphosphinen und der berechneten Menge Brom in CCl_4) mit LiAlH_4 zu Dialkyl-phosphinen reduziert werden können, sind nunmehr durch das Grignard-Verfahren nicht nur Tetraalkyldiphosphine und ihre Disulfide, sondern auch eine Reihe von Dialkyl-phosphor-Verbindungen erhältlich. Die beschriebenen Umsetzungen verlaufen sämtlich glatt und mit guter Ausbeute.

Eingegangen am 14. Januar 1959 [Z 731]

¹⁾ M. J. Kabatschnik u. J. S. Schepetewa, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR Abt. chem. Wiss. 1949, 86. — ²⁾ Vgl. hierzu G. M. Kosolapoff u. R. M. Watson, J. Amer. chem. Soc. 73, 5466 [1951].

Sulfonierung von Sulfamid und Imidosulfamid

Von Prof. Dr. A. MEUWSEN und Dipl.-Chem. H. REICHELT

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen

Bei der Umsetzung von überschüssigem $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3$ mit Sulfamid bzw. Imidosulfamid in der Schmelze erhält man Disulfonate dieser Verbindungen. Überschüssiges Sulfamid reagiert mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3$ zu Sulfamid-monosulfonat. Die Verbindungen wurden als kristalline Pyridinium- oder Ammonium-Salze isoliert. Bisher wurden dargestellt:

$\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)(\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{NC}_5\text{H}_5)$	$\text{O}_2\text{S}(\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{NC}_5\text{H}_5)_2$
$\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)[\text{N}(\text{NH}_2)\cdot\text{SO}_3\text{NH}_2]$	$\text{O}_2\text{S}(\text{NK}\cdot\text{SO}_3\text{K})_2, \text{H}_2\text{O}$
$\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)(\text{NNa}\cdot\text{SO}_3\text{Na})$	$\text{O}_2\text{S}(\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K})_2$
$(\text{H}_4\text{N})\text{N}[\text{SO}_3\text{N}(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{NH}_2]_2$	$\text{O}_2\text{S}[\text{N}(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{NH}_2]_2, \text{H}_2\text{O}$

Mit Ausnahme des Tetra-K-sulfamid-disulfonats sind alle Verbindungen in Wasser leicht löslich. Die Lösung der Pyridinium-salze und des Di-K-sulfamid-disulfonats reagiert sauer, die der übrigen Salze alkalisch. Die Verbindungen sind beständig gegen Lauge; mit $\text{HCl} + \text{Ba}^{2+}$ entsteht in der Kälte bei allen Verbindungen erst nach 10 bis 15 min eine schwache BaSO_4 -Fällung. Mit Ag^+ oder Ba^{2+} erhält man aus der neutralen oder schwach alkalischen Lösung farblose Niederschläge.

Eingegangen am 15. Januar 1959 [Z 728]

Über ein Peroxyd des Vinylchlorids

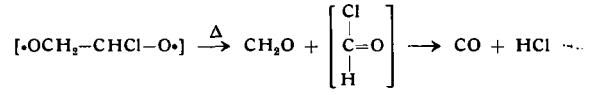
Von Dr. M. LEDERER

Kunststofflaboratorium der Farbwerke Hoechst A. G.

Kürzlich wurde über Umsetzungsprodukte von Vinylchlorid mit Sauerstoff berichtet¹⁾. Wir möchten einige eigene Ergebnisse mitteilen:

Vinylchlorid bildet mit Sauerstoff bei UV-Bestrahlung zwischen -15 und -20°C ein Peroxyd $[\cdot\text{OCH}_2-\text{CHCl}-\text{O}\cdot]_n$. Die Verbindung, hergestellt in Mengen von 60 bis 240 mg, ist eine farblose sirupöse Substanz, deren Halogenatome leicht abhydrolysiert. Gemessen an aktivem Sauerstoff erhielten wir die Substanz in 80 % Reinheit. Kryoskopische Molgewichtsbestimmungen in Dioxan deuten auf $n = 2$ hin. Die Verbindung läßt sich mit einem Überschuß von LiAlH_4 in Tetrahydrofuran bei 65°C zu Äthylen-glykol (75 % d. Th.) und HCl (85 % d. Th.) hydrieren.

Die thermische Zersetzung im trockenen CO_2 -Strom nimmt bei 75°C z. T. folgenden Verlauf



(39 % d. Th.) (44 % d. Th.) (79 % d. Th.)

Im N_2 -Strom treten 1 bis 2 % CO_2 auf.

Der thermische Zerfall in Dioxan verläuft bei 50°C und 60°C noch mit meßbarer Geschwindigkeit. Bei der Hydrolyse in feuchtem Äther unterhalb 35°C wurden HCl (84 % d. Th.), Glykol-aldehyd (20 % d. Th.) und Glykolsäure (26 % d. Th.) gefunden. Das Peroxyd initiiert oberhalb 35°C die Blockpolymerisation von Vinylchlorid, es bildet sich jedoch nur eine geringe Menge Polymerisat.

Ähnlich wie Vinylchlorid reagiert auch sein Methyl-Homologes, das 2-Chlorpropen mit O_2 . Im Reaktionsprodukt fanden wir jedoch nur 23 % des erwarteten Peroxyds. Bei der Reduktion mit LiAlH_4 entstand Propylenglykol (18 % d. Th.).

Eingegangen am 14. Januar 1959 [Z 727]

¹⁾ G. A. Rasuwaew u. K. S. Minsker, J. allgem. Chem. (russ.) 28, 983 [1958].

Darstellung von Indium(III)-jodid

Von Dipl.-Chem. A. ANGERSTEIN

und Dipl.-Chem. W. DAVIDSON

Unterharzer Berg- und Hüttenwerke GmbH., Goslar

Es wurde versucht, Indiumjodid¹⁾ aus den Elementen in benzoischer Lösung darzustellen.

30 g Indium (1,5facher Überschuß) in möglichst feiner Verteilung und 38,5 g Jod wurden in einem 2-l-Rundkolben mit 1,3 l wasserfreiem Benzol solange am Sieden gehalten (Rückflußkühler), bis die Lösung zitronengelb und durchsichtig wurde (4 bis 6 h). Die heiße Lösung wurde dekantiert und Benzol abdestilliert, bis sich zitronengelbe Kristalle abschieden. Über Nacht fiel der größte Teil des InJ_3 in gut ausgebildeten, gelben Kristallen aus. Der Kolbeninhalt wurde stets durch ein Calciumchlorid-Röhren vor Luftfeuchtigkeit geschützt. Die schnell abgesaugten, einmal mit Benzol gewaschenen Kristalle wurden im Vacuum-siccator über P_2O_5 und flüssigem Paraffin getrocknet. Die Ausbeute betrug 35 g; weiteres Einengen der Mutterlauge gab 7 g (Ausbeute auf Jod bezogen 84 %). Der Überschuß an Metall ist oberflächlich braun-violett. Die Färbung führt wahrscheinlich von Indium(II)-jodid her. Beim Einengen der Mutterlauge tritt häufig durch eingeschleppte Feuchtigkeit eine schmutzviolette Färbung auf. Setzt man vorher ein Stückchen Indium-Folie zu, so wird das vermieden.

Eingegangen am 19. Januar 1959 [Z 730]

¹⁾ F. Ensslin, Z. anorg. allg. Chem. 249, 119 [1942].

Zur Pyrolyse des Germacrons

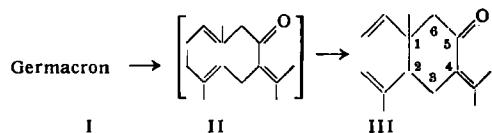
Von Dr. G. OHLLOFF

Laboratorium der Dragoco-Holzminden

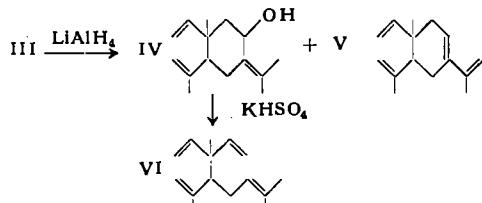
Eine Privatmitteilung von F. Sorm¹⁾ veranlaßt uns, unsere Untersuchungen über die Pyrolyse des Sesquiterpenketons Germacron²⁾ mitzuteilen.

Durch einfache Vakuumdestillation ($\text{Kp}_{10} 165^\circ\text{C}$) wurde Germacron ($\text{Fp} 55,5-56^\circ\text{C}$) quantitativ in ein isomeres, monocyclisches Keton umgelagert, das wir als Pyro-germacron (III) bezeichnen.

Das UV-Spektrum von III ($\lambda_{\max} = 254 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 7380$) läßt die Konjugation der Carbonyl-Gruppe zu einer Isopropyliden-Gruppe vermuten. Das Auftreten von Aceton nach Säurehydrolyse bestätigte dies. Die katalytische Hydrierung von IV mit 4 Mol



Wasserstoff führte zum Eleman, dem Grundskelett. Im IR-Spektrum zeigt III die Banden für die Vinyl- ($\gamma\text{CH} = 910 \text{ cm}^{-1}$) und die terminale Methylen-Gruppe ($\gamma\text{CH} = 890 \text{ cm}^{-1}$), die ausschließlich in 1- bzw. 2-Stellung angeordnet sein können.



Eindeutiger Beweis für die Lage der funktionellen Gruppe in 5-Stellung von III ist die säurekatalysierte Dehydrierung von IV zum Tetraen VI mit 1,3-Dien-Struktur ($\lambda_{\max} = 248 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 13210$). Die im IR-Spektrum von VI sichtbare cis-Doppelbindung kann allein durch die Δ^6 -Lage der Äthylen-Bindung bedingt sein. Den sek. Alkohol IV erhält man neben dem 1,3-Dien V ($\lambda_{\max} = 234 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 17380$) durch Lithiumalanat-Reduktion von III.

Das als ein Elemenon erkannte Pyro-germacron(III) muß man sich aus I durch Valenzisomerisierung³⁾ eines intermediären Isopropyliden-cyclodekadien-ons (II) entstanden denken, worüber im Zusammenhang mit der Konstitutionsaufklärung des Germacrons an anderer Stelle noch ausführlich berichtet werden soll.

Eingegangen am 23. Januar 1959 [Z 737]

¹⁾ Nach einer von J. Ognjanoff, V. Herout, M. Horák u. F. Sorm zur Publikation der Redaktion der Coll. Czech. Chem. Commun. übergebenen Arbeit ist das Pyrogermacron III identisch mit einem von J. Ognjanoff u. D. Ivanoff, Perf. Essent. Oil Rec. 1958, 617 im bulgarischen Geranialöl (*Geranium macrorhizum L.*) gefundenen β -Elemenon. Für die interessanten Informationen möchte ich auch hier Prof. Sorm bestens danken. — ²⁾ J. Ognjanoff, D. Ivanoff, V. Herout, M. Horák, J. Pliva u. F. Sorm, Chem. and Ind. 1957, 820 u. Coll. Czech. Chem. Commun. 23, 2033 [1958]; V. Herout u. M. Suchý, Coll. Czech. Chem. Commun. 23, 2169 [1958]; M. Suchý u. F. Sorm, ebenda 23, 2175 [1958]. — ³⁾ C. A. Grob u. P. Schieß, diese Ztschr. 70, 502 [1958].

Zur Geschichte der 5-Dehydro-chinasäure

Von Prof. Dr. R. GREWE und Dr. G. WINTER
Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

1950 hat B. D. Davis¹⁾ durch Untersuchung von Bakterien bewiesen, daß die aromatischen Aminosäuren Phenylalanin, Tyrosin, Tryptophan und p-Aminobenzoësäure in der lebenden Zelle durch Ringschluß aus Glucose über eine gemeinsame ringförmige Vorstufe entstehen. Das Schlüsselprodukt bei dieser Biosynthese ist eine Säure $C_{10}H_{10}O_6$, deren Konstitution aufgeklärt wurde und die den Namen 5-Dehydro-chinasäure erhalten hat²⁾.

Dieselbe Säure hat im Göttinger Laboratorium vor nunmehr 100 Jahren O. Hesse in Lösung dargestellt und später auch zu isolieren versucht. 1859 beschreibt er die „Carbohydrochinonsäure“, die er aus wäßriger Chinasäure-Lösung durch Behandlung mit Brom erhielt³⁾. 2 Jahre später stellte A. Strecker durch Alkalischmelze des Piperins eine Säure her, die er „Protocatechusäure“ nannte⁴⁾. R. Fittig hat die Versuche von Hesse und Strecker nachgearbeitet und bewiesen, daß die beiden Säuren identisch sind⁵⁾. Bemerkenswert ist eine Beobachtung, die Fittig am Rande mitteilt. Ihm war aufgefallen, daß man die Protocatechusäure aus wäßriger Lösung mit Äther extrahieren kann, während die Mischung, die er nach Hesse aus wäßriger Chinasäure-Lösung mit Brom erhält, direkt keine äther-löslichen Anteile gibt. Er schreibt: „Die Carbohydrochinonsäure entsteht demnach nicht durch Einwirkung von Brom auf die Chinasäure, sondern erst secundär durch die Zersetzung, welche ein bei dieser Reaction entstehender in Äther unlöslicher Körper beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung erleidet“⁶⁾. Hesse antwortet darauf: „Ich kann diese Angabe nur bestätigen. Auch mir gelang es nicht, das Zwischenprodukt... für sich darzustellen“⁷⁾.

Wir haben die wäßrige Lösung des Zwischenproduktes genau nach der alten Hesseschen Vorschrift⁸⁾ bereitet und mit Hilfe der Verdrängungs-Chromatographie an einer 3-stufigen Austauschersäule, die wir in einem anderen Zusammenhang bereits beschrieben

haben⁸⁾, aufgearbeitet. Das in 60proz. Ausbeute erhaltene analysenreine Produkt vom F_p 139 °C, $[\alpha]_D = -44,5^\circ$, ist mit der 5-Dehydro-chinasäure⁸⁾ identisch.

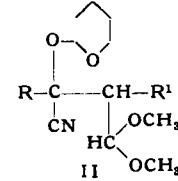
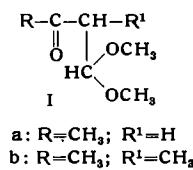
Eingegangen am 26. Januar 1959 [Z 735]

¹⁾ Experientia [Basel] 6, 41 [1950]. — ²⁾ U. Weiss, B. D. Davis u. E. S. Mingoli, J. Amer. chem. Soc. 75, 5572 [1953]. — ³⁾ Liebigs Ann. Chem. 172, 52 [1859]. — ⁴⁾ Ebenda 178, 280 [1861]. — ⁵⁾ R. Fittig u. F. Macolpene, ebenda 168, 99 [1873]. — ⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 168, 112 [1873]. — ⁷⁾ Ebenda 200, 232 [1880]; vgl. Seite 235. — ⁸⁾ R. Grewe u. J.-P. Jeschke, Chem. Ber. 89, 2080 [1956].

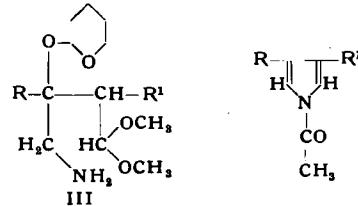
Eine Synthese für α,α' -unsubstituierte Pyrrole

Von Doz. Dr. H. PLIENINGER und Dipl.-Chem. W. BÜHLER
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Für Synthesen auf dem Porphyrin- und Gallenfarbstoffgebiet sind α,α' -unsubstituierte Pyrrole wichtige Zwischenprodukte. Eine Methode, nach der bisher 3-Methyl- und 3,4-Dimethylpyrrol in etwa 40 % Ausbeute (bezogen auf Acetal I) gewonnen wurden, die sich wahrscheinlich aber auch zur Darstellung anderer alkylsubstituierter Pyrrole eignen dürfte, besteht in folgenden Umsetzungen:



Ein Keton wird formyliert und die Aldehyd-Gruppe mit methanolischer Schwefelsäure zu I acetalisiert. (Zur Darstellung von 3-Methylpyrrol kann man direkt von dem technisch zugänglichen β -Ketobutyryacetals Ia ausgehen.)



Das Cyanhydrin des Ketoacetals I wird mit Dihydropyran zu II umgesetzt und dieses mit LiAlH_4 zu III reduziert. Beim Ansäuern entsteht das Pyrrol, das aber nicht gefaßt werden kann, da es durch die Säure weiter verändert wird. Acetyliert man jedoch das Amin, so läßt sich mit Toluolsulfosäure in absolv. Aceton Dihydropyran abspalten und gleichzeitig die Aldehyd-Gruppe freisetzen. Man erhält in einem Reaktionsgang das N-Acetylpyrrol. Die Acetyl-Gruppe kann alkalisch schonend abgespalten werden.

An der Synthese carboxyalkyl-substituierter Pyrrole wird gearbeitet.

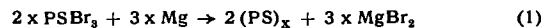
Eingegangen am 27. Januar 1959 [Z 736]

Phosphormonosulfid

Von Priv.-Doz. Dr. W. KUCHEN
und cand. chem. H. G. BECKERS

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T. H. Aachen

Bei der Umsetzung von PSBr_3 mit Magnesium in absolutem Äther wird nach



ein eigelbes, feinpulviges, in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlösliches Phosphormonosulfid $(\text{PS})_x$ erhalten. Das Produkt ist nicht völlig röntgenamorph. Es enthält Anteile einer kristallinen Verbindung $(\text{PS})_n$, die durch Extraktion mit CS_2 herausgelöst und in zitronengelben Kristallen erhalten werden. Beim Erwärmen findet anscheinend eine allmähliche Umlagerung der amorphen in die kristalline Form statt. Erstere zerstetzt sich bei ca. 135–140 °C, letztere bei ca. 240 °C unter Verfärbung.

Beide Formen hydrolysieren langsam an feuchter Luft. Bei alkalischer Hydrolyse entsteht in beiden Fällen H_3PO_3 , H_3PO_2 und vermutlich zunächst auch $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, die papierchromatographisch nachgewiesen werden konnten. Die Hydrolyse verläuft somit nach der Gesamtgleichung



Die Molekülgröße des $(\text{PS})_n$ konnte noch nicht ermittelt werden, da dessen Löslichkeit in CS_2 (ca. 80 mg/100 ml bei 23 °C) sowie in zahlreichen anderen Lösungsmitteln zur Molekulargewichtsbestimmung nicht ausreicht.

Eingegangen am 26. Januar 1959 [Z 738]