

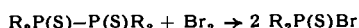
Darstellung von Tetraalkyl-diphosphin-disulfiden, Tetraalkyl-diphosphinen und Dialkyl-phosphor-Verbindungen

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

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

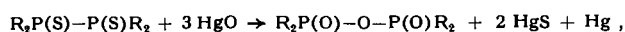
Die Reaktion von CH_3MgBr mit PSCl_2 führt zum Tetramethyl-diphosphin-disulfid $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$ ¹⁾. Wir fanden, daß auch höhere Alkylverbindungen²⁾ bei dieser Umsetzung in über 50 % Ausbeute Tetraalkyl-diphosphine $\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})\text{R}_2$ geben. Dargestellt wurden Tetraäthyl-diphosphin-disulfid, Fp 77 °C, Tetrapropyl-diphosphin-disulfid, Fp 145 °C, sowie Tetrabutyl-diphosphin-disulfid, Fp 74 °C, sämtlich farblose Nadeln (aus Äthanol). Sie lassen sich mit Zink zu den Tetraalkyl-diphosphinen $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$ reduzieren. So entsteht Tetrapropyl-diphosphin $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, Kp 108 °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, Kp 12,5 = 112,5 °C, Dipropyl-phosphor-thiobromid, Kp 12 = 129,5–130,5 °C und Dibutyl-phosphor-thiobromid Kp 12,5 = 159–160 °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 niederem Alkyl-Rest außerordentlich wasserlöslich sind, arbeitet man wie folgt: Die Diphosphin-disulfide werden mit HgO in Benzol kurz zum Sieden erwärmt; aus der filtrierten Benzol-Lösung kristallisieren beim Eindunsten die Dialkyl-phosphonsäuren aus. Vermutlich entstehen zunächst die Säureanhydride nach:



die wohl durch Feuchtigkeit in die Säuren $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ übergeführt werden. Dargestellt wurden Diäthyl-phosphonsäure, Kp 0,7 134 °C, farbloses, viscoses Öl, erstarrt bei ca. 19 °C; Dipropyl-phosphonsäure, Fp 59,5 °C, weiße Kristalle; Dibutyl-phosphonsäure, Fp 70,5 °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]

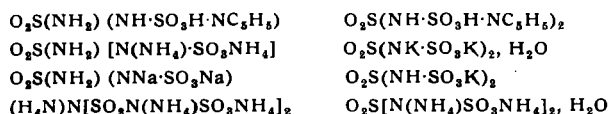
¹⁾ M. J. Kabatschnik u. J. S. Schepelewa, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR Abt. chem. Wiss. 1949, 86. — ²⁾ Vgl. hierzu G. M. Kosolapoff u. R. M. Watson, J. Amer. chem. Soc. 73, 5466 [1951].

Sulfonierung von Sulfamid und Imidosulfamid

Von Prof. Dr. A. MEUWSEN und Dipl.-Chem. H. REICHEL T

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen

Bei der Umsetzung von überschüssigem $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3$ mit Sulfamid bzw. Imidosulfamid in der Schmelze erhält man Disulfonate dieser Verbindungen. Überschüssiges Sulfamid reagiert mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3$ zu Sulfamid-monosulfonat. Die Verbindungen wurden als kristalline Pyridinium- oder Ammonium-Salze isoliert. Bisher wurden dargestellt:



Mit Ausnahme des Tetra-K-sulfamid-disulfonats sind alle Verbindungen in Wasser leicht löslich. Die Lösung der Pyridiniumsalze 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

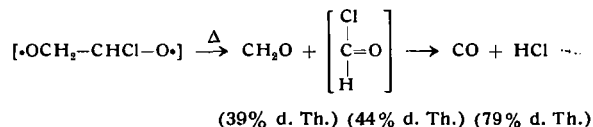
Von Dr. M. LEDERER

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 abhydrolysieren. 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 Äthylenglykol (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



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.), Glykolaldehyd (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-Chlorpropylen 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. Rasuwajew 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 benzolischer 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-Röhrchen vor Luftfeuchtigkeit geschützt. Die schnell abgesaugten, einmal mit Benzol gewaschenen Kristalle wurden im Vacuumexsiccator 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 braunviolett. Die Färbung rührt wahrscheinlich von Indium(I)-jodid her. Beim Einengen der Mutterlauge tritt häufig durch eingeschleppte Feuchtigkeit eine schmutzige violette 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. OHLOFF

Laboratorium der Dragoco-Holzminiden

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

Durch einfache Vakuumdestillation (Kp₁₀ 165 °C) wurde Germacron (Fp 55,5–56 °C) quantitativ in ein isomeres, monocyclisches Keton umgelagert, das wir als Pyro-germacron (III) bezeichnen.