

## 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  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  mit  $\text{PSCl}_3$  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 <sup>2)</sup> 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 Äthanöl). Sie lassen sich mit Zink zu den Tetraalkyl-diphosphinen  $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$  reduzieren. So entsteht Tetrapropyl-diphosphin  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ ,  $\text{Kp } 108^\circ\text{C}$ , als farblose Flüssigkeit beim Erhitzen des Tetrapropyl-diphosphin-disulfids mit Zinkstaub auf  $300^\circ\text{C}$ .

Mit Brom in  $\text{CCl}_4$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{HgO}$  in Benzol kurz zum Sieden erwärmt; aus den filtrierten Benzol-Lösung kristallisieren beim Einenden 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.  $19^\circ\text{C}$ ; 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  $\text{CCl}_4$ ) mit  $\text{LiAlH}_4$  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]

<sup>1)</sup> M. J. Kabatschnik u. J. S. Schepetewa, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR Abt. chem. Wiss. 1949, 86. — <sup>2)</sup> 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 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  $\text{BaSO}_4$ -Fällung. Mit  $\text{Ag}^+$  oder  $\text{Ba}^{2+}$  erhält man aus der neutralen oder schwach alkalischen Lösung farblose Niederschläge.

Eingegangen am 15. Januar 1959 [Z 728]

## Über ein Peroxyd des Vinylchlorids

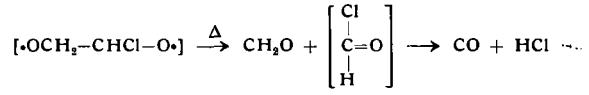
Von Dr. M. LEDERER

Kunststofflaboratorium der Farbwerke Hoechst A. G.

Kürzlich wurde über Umsetzungsprodukte von Vinylchlorid mit Sauerstoff berichtet<sup>1)</sup>. Wir möchten einige eigene Ergebnisse mitteilen:

Vinylchlorid bildet mit Sauerstoff bei UV-Bestrahlung zwischen  $-15$  und  $-20^\circ\text{C}$  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  $\text{LiAlH}_4$  in Tetrahydrofuran bei  $65^\circ\text{C}$  zu Äthylenenglykol (75 % d.Th.) und  $\text{HCl}$  (85 % d.Th.) hydrieren.

Die thermische Zersetzung im trockenen  $\text{CO}_2$ -Strom nimmt bei  $75^\circ\text{C}$  z. T. folgenden Verlauf



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

Im  $\text{N}_2$ -Strom treten 1 bis 2 %  $\text{CO}_2$  auf.

Der thermische Zerfall in Dioxan verläuft bei  $50^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  noch mit meßbarer Geschwindigkeit. Bei der Hydrolyse in feuchtem Äther unterhalb  $35^\circ\text{C}$  wurden  $\text{HCl}$  (84 % d.Th.), Glykolaldehyd (20 % d.Th.) und Glykolsäure (26 % d.Th.) gefunden. Das Peroxyd initiiert oberhalb  $35^\circ\text{C}$  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  $\text{O}_2$ . Im Reaktionsprodukt fanden wir jedoch nur 23 % des erwarteten Peroxyds. Bei der Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  entstand Propylenglykol (18 % d.Th.).

Eingegangen am 14. Januar 1959 [Z 727]

<sup>1)</sup> 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, Indiumjodid<sup>1)</sup> 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  $\text{InJ}_3$  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 Vacuumexsiccator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  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 röhrt wahrscheinlich von Indium(II)-jodid her. Beim Einengen der Mutterlauge tritt häufig durch eingeschleppte Feuchtigkeit eine schmutzigviolette Färbung auf. Setzt man vorher ein Stückchen Indium-Folie zu, so wird das vermieden.

Eingegangen am 19. Januar 1959 [Z 730]

<sup>1)</sup> 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. Sorm<sup>1)</sup> veranlaßt uns, unsere Untersuchungen über die Pyrolyse des Sesquiterpenketons Germaron<sup>2)</sup> mitzuteilen.

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