R = m,p-CH_3). II, R = p-OCH_3, ergab in über 50% Ausbeute 4-(p-Methoxyphenyl)-pyrimidin (III, R = p-OCH_3, Fp 84–85 °C).

Eingegangen am 31. Juli 1958. (Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht). [Z 820]

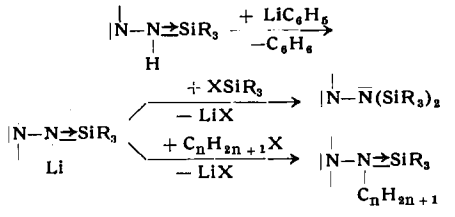
[1]) *A. Vilsmeier* u. *A. Haack*, Ber. dtsch. chem. Ges. *60*, 119 [1927]; *A. Vilsmeier*, Chem. Ztg. *75*, 133 [1951]; Meth. d. org. Chemie (Houben-Weyl) 4. Aufl., Bd. VII/1, 29, G. Thieme-Verlag Stuttgart, 1954. – [2]) *W. Treibs* u. Mitarbb., Naturwissenschaften *44*, 352 [1957]; *K. Hafner* u. *C. Bernhard*, diese Ztschr. *69*, 533 [1957]. – [3]) *C. J. Schmidle* u. *P. G. Barnett*, J. Amer. chem. Soc. *78*, 3209 [1956]; EP. 504125 IG.-Farben (20. 4. 1939). – [4]) Zum Patent angemeldet (C 15988 IVb/12o vom 19. Dez. 1957). – [5]) *K. v. Auwers* u. *R. Hügel*, J. prakt. Chem. (N.F.) *143*, 179 [1935]. – [6]) *H. Bredereck* u. Mitarbb., Chem. Ber. *90*, 942 [1957]; *B. Lythgoe* u. *L. S. Rayner*, J. chem. Soc. [London] *1951*, 2323.

Darstellung mehrfach silyl-substituierter Stickstoff-Verbindungen mit Hilfe von Lithiumphenyl

Von Prof. Dr. U. WANNAGAT und Dipl.-Chem. H. NIEDERPRÜM

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

Selbst unter verschärften Reaktionsbedingungen und Anwendung HCl-abspaltender Mittel gelingt es bei den Reaktionen von $ClSiR_3$ mit N_2H_4 nicht, mehr als eine SiR_3-Gruppe pro N-Atom in das Hydrazin einzubauen. Das der R_3Si-Gruppe benachbarte H-Atom läßt sich aber leicht durch LiC_6H_5 substituieren und dann mit Chlorsilanen oder Halogenalkylen zu dreifach-, asymmetrisch- oder gemischt alkyl-silylsubstituierten Hydrazinen umsetzen:



Alle Reaktionsschritte können von BrC_6H_5 und Li aus im gleichen Gefäß vorgenommen werden; die Ausbeuten liegen oberhalb 90%. U. a. wurden dargestellt [R′ = $Si(CH_3)_3$; R″ = $Si(C_2H_5)_3$]:

R′NH–NR′₂,	Kp_{13} 89 °C,	$n_D^{20} = 1{,}4442$, $d_4^{24} = 0{,}8460$;
R′NH–NR′R″,	Kp_9 126 °C,	$n_D^{20} = 1{,}4612$, $d_4^{24} = 0{,}8723$;
R″ NH–NR′R″,	Kp_3 164 °C,	$n_D^{20} = 1{,}4764$, $d_4^{21} = 0{,}8918$;
$(CH_3)_2N$–NR′₂,	Kp_{12} 67 °C,	$n_D^{20} = 1{,}4390$, $d_4^{19} = 0{,}8431$;
C_6H_5NH–NR′₂,	Kp_{10} 124 °C,	$n_D^{20} = 1{,}5078$, $d_4^{21} = 0{,}9292$;
C_6H_5NH–N(C_2H_5)R′,	Kp_{10} 113 °C,	$n_D^{20} = 1{,}5152$, $d_4^{21} = 0{,}9329$.

Aus Hydrazobenzol ließ sich analog C_6H_5NH–N(C_6H_5)R′, Fp 55 °C, Kp_1 138 °C synthetisieren.

Die Umsetzung von Hexamethyl-disilazan mit LiC_6H_5 in Äther führt mit 70% Ausbeute zu R′₂N–Li, Kp_1 115 °C, Fp 65 °C (farblose Kristalle), das Molgewichts-Bestimmungen nach dimer ist: [R′₂NLi←NR′₂]Li, und aus Äther als Ätherat kristallisiert: R′₂NLi←O(C_2H_5)₂, Fp 95 bis 110 °C (Zers.). R′₂NLi setzt sich im Einschlußrohr bei 120 °C mit $ClSi(CH_3)_3$ mit 85% Ausbeute zu Tris-(trimethylsilyl)-amin, $N[Si(CH_3)_3]_3$, um, einer wachsartig erscheinenden kristallinen Substanz vom Fp 67 °C und Kp_{13} 85 °C.

Eingegangen am 2. Juli 1959 [Z 802]

Cyclododecatrien- und Aromatenkomplex-Synthese

Von Dr. G. WILKE und Dipl.-Chem. M. KRÖNER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Bei der Einwirkung von Aluminium-triäthyl auf Chromylchlorid in absol. Benzol entstehen schwarze, sehr feinteilige Suspensionen niederwertiger Chrom-Verbindungen in Mischung mit aluminium-organischen Verbindungen[1]). Leitet man Butadien unter kräftigem Rühren bei 40 °C und Normaldruck in eine solche Suspension ein, so erhält man in etwa 90-proz. Ausbeute ein Gemisch aus 40% trans, trans, cis-Cyclododecatrien-(1.5.9) (Fp −18 °C) und 60% all-trans-Cyclododecatrien-(1.5.9) (Fp +34 °C).

Wir vermuten, daß der Primärschritt dieser Cyclododecatrien-Synthese in der Bildung eines π-Elektronen-Komplexes aus drei Butadien-Molekülen mit dem Übergangsmetall-Atom des Katalysators besteht. In diesem Komplex sollen sich dann die drei neuen C–C-Bindungen bilden. Das Cyclododecatrien löst sich anschließend vom Chrom-Atom ab, so daß sich neue Butadien-Moleküle nähern können.

Ausgehend von dieser Hypothese suchten wir nach einer Möglichkeit, einen ähnlichen aber stabilen π-Elektronen-Komplex mit dem Chrom-Atom unseres Cyclisierungs-Katalysators zu fassen. Dies gelang auf folgende Weise[2]):

Die Suspension des Chrom-Katalysators ließen wir in eine Lösung von Butin-(2) in Benzol einfließen. Die Mischung wurde mehrere Tage bei Zimmertemperatur gerührt und dann vorsichtig mit überschüssiger, luftfreier 2 n HCl zersetzt. Die tiefdunkel gefärbte wäßrige Phase wurde mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt, mit frischem Benzol überschichtet und mit einer körnigen Al-Mg-Legierung versetzt. Das Benzol färbte sich tief orangegelb, da durch den nascierenden Wasserstoff eine zuvor in Wasser lösliche Komponente benzol-löslich wurde. Nach dem Neutralwaschen und Trocknen der benzolischen Schicht entfernten wir das Benzol und erhielten einen gelb-orange gefärbten Rückstand, den wir im Hochvakuum bei 120 °C Badtemperatur sublimierten. Die sublimierten, orange-braunen Kristalle konnten wir durch Elementar-Analyse und Massenspektrum als Di-(hexamethyl-benzol)-chrom(0) identifizieren.

Sechs Butin-(2)-Moleküle scheinen demnach mit je einem Chrom-Atom des Cyclisierungs-Katalysators in Wechselwirkung getreten zu sein, so daß sich zwei aromatische Systeme ausbilden konnten, die in statu nascendi den stabilen Aromaten-Komplex lieferten. Dieser Komplex lag zunächst als wasserlösliches Di-(hexamethylbenzol)-chrom(I)-Ion vor und wurde durch den nascierenden Wasserstoff zum benzol-löslichenDi-(hexamethylbenzol)-chrom(0) reduziert. Die Reaktion unterstützt unsere obige Vorstellung über den Mechanismus der 12-Ring-Synthese und stellt zugleich eine neuartige Synthese eines Aromaten-Komplexes dar, und zwar mit Hilfe eines Aromaten in statu nascendi.

Dipl.-Phys. D. Henneberg danken wir für die massenspektroskopische Analyse.

Eingegangen am 16. Juli 1959 [Z 821]

[1]) Vgl. diese Ztschr. *69*, 397 [1957]. – [2]) Vorgetragen am 27. Juni 1959 im Organ.-chem. Inst. der T. H. Karlsruhe.

Direkte Synthese von Alkyl-halogen-phosphinen[1])

Von Dr. LUDWIG MAIER

Monsanto Research SA., Zürich

Kürzlich wurde über die direkte Synthese von Alkyl-halogenarsinen und -stibinen aus den Metallen und Alkyl-halogeniden mit Kupfer als Katalysator berichtet[2]). Bei der Bedeutung der Alkylhalogenphosphine[3]) schien es interessant, die Methode auf Phosphor auszudehnen.

Leitet man über Phosphor bei erhöhter Temperatur dampfförmiges Alkylhalogenid, so entstehen Mono- und Dialkyl-halogenphosphine.

$$P + RX \rightarrow R_2PX + RPX_2 + (PX_3)$$

Als Nebenprodukt erhält man etwas Phosphortrihalogenid. Mit Kupfer-Pulver als Katalysator können die Ausbeuten wesentlich gesteigert werden.

Methylchlorid liefert mit einer Mischung von 80% rotem Phosphor und 20% Kupfer-Pulver bei 360 °C 5% $(CH_3)_2PCl$, Kp 73 °C, 95% CH_3PCl_2, Kp 78 °C, und Spuren PCl_3. Analog reagiert Methylbromid bei 350 °C (1% $(CH_3)_2PBr$, 97% CH_3PBr_2, Kp 139 bis 141 °C, und etwas PBr_3), Methyljodid bei 280 °C (65% CH_3PJ_2, Kp_5 73 bis 75 °C, 35% andere Produkte), Äthylchlorid bei 440 °C und Äthylbromid bei 350 °C (5% $(C_2H_5)_2PBr$, 93% $C_2H_5PBr_2$, Kp 161 °C, und 2% PBr_3)[4]).

Die Alkyl-halogenphosphine sind sehr reaktionsfähig. So reagiert z. B. CH_3PBr_2 schon bei −70 °C mit elementarem Ni.

$$4\ CH_3PBr_2 + Ni \rightarrow Ni(CH_3PBr_2)_4$$

Tetrakis-(methyldibromphosphin)-nickel(0) kristallisiert aus ätherischer Lösung in gelb-orangen Nadeln, die sich bei 110 °C unter Abspaltung von CH_3PBr_2 zersetzen. Es löst sich sehr gut in Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexan, CCl_4, $CHCl_3$, Chlorbenzol, gut in Äther und Aceton, schlecht in Alkohol. Von Wasser werden die Kristalle nicht benetzt. Mit verd. Natronlauge zersetzen sie sich rasch. Aus Lösungen scheidet sich bei Sauerstoff-Zutritt ein weißer voluminöser Niederschlag aus.

Ebenso können analoge Co- und Fe-Komplexe gewonnen werden. CH_3AsBr_2 reagiert ähnlich, z. B. $Ni[CH_3AsBr_2]_4$, beige-farbenes Pulver, wird zwischen 130 und 140 °C grün, Fp 169 °C. Die vollständig trockene Verbindung ist hygroskopisch.

Mit Schwefel und Selen reagiert CH_3PBr_2 bei wenig erhöhter Temperatur quantitativ

$$CH_3PBr_2 + X \rightarrow CH_3P(X)Br_2 \quad (X = S, Se)$$

$CH_3P(S)Br_2$: Kp 203 bis 204 °C, Fp 31 bis 32 °C

$CH_3P(Se)Br_2$: Kp 179 bis 184 °C

Sek. Amine liefern in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur mit CH_3PBr_2 Methyl-bis-dialkylaminophosphine:

$$CH_3PBr_2 + 4\ HNR_2 \rightarrow CH_3P[NR_2]_2 + 2\ R_2NH{\cdot}HBr$$
$$\text{z. B. } CH_3P[N(CH_3)_2]_2\ Kp\ 137 \text{ bis } 141\ °C$$

Entspr. reagieren Mercaptane und Alkohole. Durch Umsetzung von Alkyl-halogenphosphinen mit Ag-Salzen können die Halogen-Atome substituiert werden, z. B.

$$CH_3PBr_2 + 2\ AgOCN \rightarrow CH_3P(OCN)_2 + 2\ AgBr$$
$$CH_3P(OCN)_2\ Kp_6\ 33 \text{ bis } 36\ °C$$

Mit Grignard-Verbindungen entstehen gemischte tert. Phosphine:

$$CH_3PBr_2 + 2\ BrMgR \rightarrow CH_3PR_2 + 2\ MgBr_2$$
$$\text{z. B. } CH_3P(C_6H_5)_2\ Kp_{10}\ 145 \text{ bis } 150\ °C$$

$LiAlH_4$ reduziert die Alkyl-halogenphosphine mit guten Ausbeuten zu den entsprechenden Phosphinen.

Eingegangen am 28. Juli 1959 [Z 814]

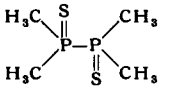
[1]) Das Verfahren ist zum Patent angemeldet. — [2]) *Ludwig Maier, E. G. Rochow* u. *W. C. Fernelius*, Abstracts of Papers 134th Meeting Amer. Chem. Soc., Chicago, Sept. 1958, S. 35 N; *Ludwig Maier* u. *E. G. Rochow*, J. Amer. chem. Soc., im Druck. — [3]) Siehe z. B. *B. C. Saunders:* Phosphorus and Fluorine. Cambridge University Press, 1957; *G. Schrader:* Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor-Verbindungen. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. 1952; *A. I. Razumov, O. A. Mukhachewa, I. V. Zaikonnikova, N. N. Godovinka* u. *N. I. Rizpolozhenskiĭ*, Akad. Nauk SSSR, Trudy 1-oĭ Konferents. *1955*, 205 (C. A. *52*, 293 [1958]); *F. W. Hoffmann* u. *T. R. Moore*, J. Amer. chem. Soc. *80*, 1150 [1958]; *H. H. Schlör, E. Schegk* u. *G. Schrader*, Deutsche Patentauslegeschriften F 23322 IVb/12o, F 24304 IVb/12q und F 23321 IVb/12o [1957]. — [4]) Prozentzahlen beziehen sich auf die Zusammenzetzung des destillierten Produkts.

Darstellung asymmetrischer Tetraalkyl-diphosphin-disulfide

Von Dr. LUDWIG MAIER

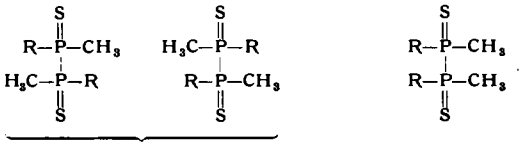
Monsanto Research SA., Zürich

Die Reaktion von CH_3MgBr mit $PSCl_3$ führt zum Tetramethyl-diphosphin-disulfid[1]) der Struktur I[2]).



I

Auch höhere Alkyl-magnesium-Verbindungen geben bei dieser Umsetzung Tetraalkyl-diphosphin-disulfide[3, 4]) $R_2P(S)-P(S)R_2$. Bisher ist aber noch kein asymmetrisches Tetraalkyl-diphosphin-disulfid beschrieben worden. Wir fanden, daß bei der Umsetzung von $CH_3P(S)Br_2$[5]) mit Grignard-Verbindungen neben anderen Produkten, wie CH_3R_2PS und $CH_3RP(S)OH$, asymmetrische Tetraalkyl-diphosphindisulfide II gebildet werden, wobei das Racemat und die Meso-Form isoliert werden können. Die Formen unterscheiden sich in Lösungsverhältnissen und Schmelzpunkten.



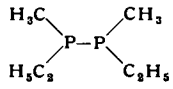
II (Racemat) II (Meso-Form)

R	Fp °C A	Fp °C B
C_2H_5	103—104	159—160
C_3H_7	92— 94	155—156
C_4H_9	47— 50	126—128
C_6H_5	145—146	206—208
$C_6H_5CH_2$	183—184	noch nicht rein isoliert

Tabelle 1. Bisher dargestellte asymmetrische Tetraalkyl-diphosphindisulfide

Nach vorläufigen Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse ist für $R = C_6H_5$ die höher schmelzende Form die Meso-Form[6]). Versuche, das Racemat in die optischen Antipoden zu trennen, sind im Gange.

II läßt sich mit Zinkstaub zu den Tetraalkyl-diphosphinen reduzieren. Infolge einer Nebenreaktion sind die Ausbeuten aber gering. So konnte bei der Reduktion des Dimethyl-diäthyl-diphosphin-disulfids neben Dimethyl-diäthyl-diphosphin (III), Kp_{760}



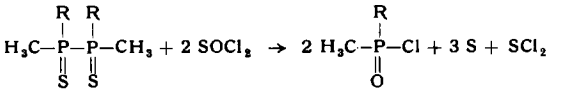
III

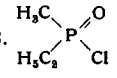
54,5 °C[7]), auch $(H_3C)_2PC_2H_5$, $P(CH_3)_3$, $(C_2H_5)_2PCH_3$ und $P(C_2H_5)_3$ isoliert werden. Bessere Ergebnisse liefert die Reduktion mit tert. Phosphinen.

Alle anderen Reaktionen, die für die symmetrischen Tetraalkyl-diphosphin-disulfide beschrieben sind[4]), lassen sich auch mit den asymmetrischen Verbindungen ausführen. So gibt die Spaltung mit Brom Dialkyl-phosphor-thiobromide, z. B. Methyl-äthyl-phosphor-thiobromid (IV), Kp_{10} 92—94 °C. Die Oxydation mit H_2O_2, organischen Peroxyd-Verbindungen oder HgO liefert Dialkyl-phosphonsäuren, z. B. Methyl-butyl-phosphonsäure (V),

IV V

$Kp\ 10^{-4}$ 142 °C, Fp 36 bis 37 °C. Durch Reduktion mit $LiAlH_4$ entstehen Dialkylphosphine, z. B. $H_3C-P(H)-C_6H_5$, Kp_{10} 55 bis 56 °C. Mit $SOCl_2$ bildet II quantitativ nach



Dialkyl-phosphoroxychloride (VI), z. B.  Kp_{15} 110 bis 111 °C.

Eingegangen am 28. Juli 1959 [Z 815]

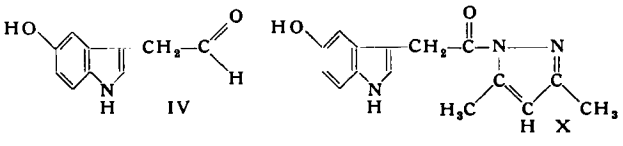
[1]) *M. I. Kabatschnik* u. *J. S. Schepelewa*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR *1949*, 56; *H. Reinhardt, D. Bianchi* u. *D. Mölle*, Chem. Ber. *90*, 1656 [1957]. — [2]) *J. Goubeau, H. Reinhardt* u. *D. Bianchi*, Z. physik. Chem. N. F. *12*, 387 [1957]. — [3]) *P. J. Christen, L. M. Van der Linde* u. *F. N. Hooge*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas *78*, 161 [1959]. — [4]) *K. Issleib* u. *A. Tzschach*, Chem. Ber. *92*, 704 [1959].; *W. Kuchen* u. *H. Buchwald*, diese Ztschr. *71*, 162 [1959]. — [5]) Siehe vorsteh. Mitteilung. — [6]) *P. J. Wheatley*, Privatmitteilung. — [7]) Berechnet aus der Dampfdruckgleichung $\log p = -\frac{1571,3}{T} + 7,6767$.

Synthese des 5-Hydroxy-β-indolyl-acetaldehyds

Von Dr. B. MARCHAND und cand. chem. CH. STREFFER[1])

Radiologisches Institut der Universität Freiburg i. Brsg.

In der biologischen Oxydationsreihe: Tryptophan (I) → 5-Hydroxy-tryptophan (II) → 2-(5-Hydroxy-β-indolyl)äthylamin-(1) (Serotonin, III) → 5-Hydroxy-β-indolyl-acetaldehyd (IV) → 5-Hydroxy-β-indolyl-essigsäure (V) war der Aldehyd IV in wägbaren Mengen weder aus biologischem Material noch synthetisch dargestellt worden. Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Strahlenschutzwirkung von Serotonin[2]) haben wir IV synthetisiert.



IV X

Für die ersten Stufen, bis zur 5-Benzoxy-β-indolyl-essigsäure (VI), benutzten wir die bekannten Wege der Serotonin-Darstellung. VI wurde mit Diazomethan zum Methylester (VII) methyliert, dieser mit Hydrazin in das Benzoxy-acylhydrazid (VIII) und weiter durch Kondensation mit Acetylaceton in das entsprechende Acyl-dimethylpyrazol (IX; Fp 134 bis 135 °C) übergeführt. Durch katalytische Hydrierung ließ sich IX zum 5-Hydroxy-β-indolyl-acetyl-dimethylpyrazol (X; Fp 156 bis 157 °C) debenzylieren, wobei der Pyrazol-Rest nicht angegriffen wurde. Reduktion von X mit Lithium-Aluminiumhydrid nach *Ried* und *Königstein*[3]) lieferte den freien Aldehyd in ätherischer Lösung. Seine Isolierung gelang nicht, da er offenbar sehr leicht der Selbstkondensation unterliegt. Seine Bildung konnte durch Darstellung des 2.4-Dinitrophenyl-hydrazons (Fp 168 bis 169 °C) nachgewiesen werden.

Eingegangen am 10. August 1959 [Z 818]

[1]) Teil der Diplomarbeit. — [2]) *H. Langendorff, H.-J. Melching* u. *H.-A. Ladner*, Strahlentheraple *108*, 2 [1959]. — [3]) *W. Ried* u. *F. J. Königstein*, diese Ztschr. *70*, 165 [1958]; Liebigs Ann. Chem. *622*, 37 [1959].