

$R = m,p\text{-CH}_3$). II, $R = p\text{-OCH}_3$, ergab in über 50 % Ausbeute 4-(*p*-Methoxyphenyl)-pyrimidin (III, $R = p\text{-OCH}_3$, Fp 84–85 °C).

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

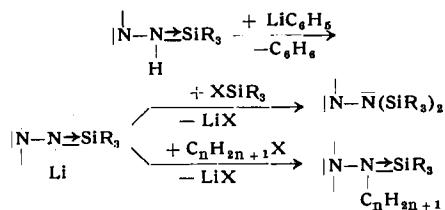
- ¹⁾ A. Vilsmeier u. A. Haack, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 119 [1927]; A. Vilsmeier, Chem. Ztg. 75, 133 [1951]; Meth. d. org. Chemie (Houben-Weyl) 4. Aufl., Bd. VI/1, 29, G. Thieme-Verlag Stuttgart, 1954. — ²⁾ W. Treibs u. Mitarbb., Naturwissenschaften 44, 352 [1957]; K. Hafner u. C. Bernhard, diese Ztschr. 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 15 988 IVb/120 vom 19. Dez. 1957). — ⁵⁾ K. v. Auwers u. R. Hügel, J. prakt. Chem. (N.F.) 143, 179 [1935]. — ⁶⁾ H. Bredebeck 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 [$\text{R}' = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$; $\text{R}'' = \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$]:

$\text{R}'\text{NH}-\text{NR}'_2$,	K_{p13} 89 °C, $n_D^{20} = 1,4442$, $d_4^{24} = 0,8460$
$\text{R}'\text{NH}-\text{NR}'\text{R}''$,	K_{p9} 126 °C, $n_D^{20} = 1,4612$, $d_4^{24} = 0,8723$
$\text{R}''\text{NH}-\text{NR}'\text{R}''$,	K_{p8} 164 °C, $n_D^{20} = 1,4764$, $d_4^{21} = 0,8918$
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NR}'_2$,	K_{p12} 67 °C, $n_D^{20} = 1,4390$, $d_4^{19} = 0,8431$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{NR}'_2$,	K_{p10} 124 °C, $n_D^{20} = 1,5078$, $d_4^{21} = 0,9292$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{R}'$,	K_{p10} 113 °C, $n_D^{20} = 1,5152$, $d_4^{21} = 0,9329$.

Aus Hydrazobenzol ließ sich analog $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{R}'$, Fp 55 °C, K_{p1} , 138 °C synthetisieren.

Die Umsetzung von Hexamethyl-disilazan mit LiC_6H_5 in Äther führt mit 70 % Ausbeute zu $\text{R}'_2\text{N}-\text{Li}$, K_{p1} 115 °C, Fp 65 °C (farblose Kristalle), das Molgewichts-Bestimmungen nach dimer ist: $[\text{R}'_2\text{NLi} \leftarrow \text{NR}'_2\text{Li}]$, und aus Äther als Ätherat kristallisiert: $\text{R}'_2\text{NLi} \leftarrow \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Fp 95 bis 110 °C (Zers.). $\text{R}'_2\text{NLi}$ setzt sich im Einschlüßrohr bei 120 °C mit $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ mit 85 % Ausbeute zu Tris-(trimethylsilyl)-amin, $\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$, um, einer wachsartig erscheinenden kristallinen Substanz vom Fp 67 °C und K_{p13} 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 niedrigerwertiger Chrom-Verbindungen in Mischung mit aluminium-organischen Verbindungen¹⁾. 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 Weise²⁾:

Die Suspension des Chrom-Katalysators ließen wir in eine Lösung von Butin-(2) in Benzol einfießen. 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 orangegebl. da durch den naszierenden 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 liefern. Dieser Komplex lag zunächst als wasserlösliches Di-(hexamethylbenzol)-chrom(I)-Ion vor und wurde durch den naszierenden Wasserstoff zum benzol-löslichen Di-(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-phosphinen¹⁾

Von Dr. LUDWIG MAIER
Monsanto Research SA, Zürich

Kürzlich wurde über die direkte Synthese von Alkyl-halogenphosphinen und -stibinen aus den Metallen und Alkyl-halogeniden mit Kupfer als Katalysator berichtet²⁾. Bei der Bedeutung der Alkyl-halogenphosphine³⁾ schien es interessant, die Methode auf Phosphor auszudehnen.

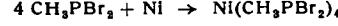
Leitet man über Phosphor bei erhöhter Temperatur dampfförmiges Alkylhalogenid, so entstehen Mono- und Dialkyl-halogenphosphine.



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 % $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$, K_p 73 °C, 95 % CH_3PCl_2 , K_p 78 °C, und Spuren PCl_3 . Analog reagiert Methylbromid bei 350 °C (1 % $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$, 97 % CH_3PBr_2 , K_p 139 bis 141 °C, und etwas PBr_3), Methyljodid bei 280 °C (65 % $\text{CH}_3\text{P}_2\text{J}$, K_p 73 bis 75 °C, 35 % andere Produkte), Äthylchlorid bei 440 °C und Äthylbromid bei 350 °C (5 % $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PBr}$, 93 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{PBr}_2$, K_p 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.



Tetrakis-(methyldibromophosphin)-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. $\text{Ni}[(\text{CH}_3\text{AsBr}_2)_4]$, beige-farbene Pulver, wird zwischen 130 und 140 °C grün, Fp 169 °C. Die vollständig trockene Verbindung ist hygrokopisch.

Mit Schwefel und Selen reagiert CH_3PBr_2 bei wenig erhöhter Temperatur quantitativ

