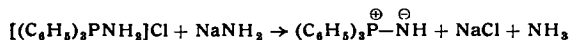


Triphenyl-phosphininimin¹⁾

Von Priv.-Doz. Dr. R. APPEL und Dipl.-Chem. A. HAUSS
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Stickstoff-Analoga der Phosphinoxyde, $R_3P \rightarrow NH$, kennt man bisher noch nicht. Als erste Verbindung dieser Stoffklasse wurde Triphenyl-phosphininimin durch Einwirkung von Natriumamid auf Triphenyl-phosphininiminiumchlorid²⁾ hergestellt. Die Umsetzung verläuft in flüssigem NH_3 nahezu quantitativ nach:



Triphenyl-phosphininimin (Fp 128 °C) löst sich ohne Zersetzung in vielen organischen Lösungsmitteln; Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergaben das einfache Formelgewicht (284). Mit Wasser erfolgt Hydrolyse zu Oxyd und Ammoniak. Zum weiteren Strukturbeweis wurde das IR-Spektrum herangezogen und die freie Verbindung in das Benzoyl-Derivat überführt; es erwies sich mit dem nach Staudinger³⁾ aus Triphenylphosphin und Benzoylazid hergestellten Triphenyl-phosphinbenzoylimin identisch⁴⁾.

Eingegangen am 3. August 1959 [Z 825]

¹⁾ II. Mitteilung; I. Mitteilung Liebigs Ann. Chem. 618, 53 [1958]. — ²⁾ R. Appel, vorgetragen auf der Süddeutschen Chemie-Dozenten-tagung in Tübingen, April 1959; vgl. diese Ztschr. 71, 374 [1959]. Die Darstellung von Phosphininiminchloriden gelang unabhängig von uns auch H. H. Sisler, A. Sarkis, H. S. Aleifa, R. J. Drago u. N. C. Smith, J. Amer. chem. Soc. 81, 2982 [1959]. — ³⁾ H. Staudinger u. E. Hauser, Helv. chim. Acta 4, 861 [1921]. — ⁴⁾ Eine ausführliche Mitteilung über das Phosphininimin und seine Reaktionen mit Säurehalogeniden, -anhydriden und Carbonyl-Verbindungen folgt demnächst.

Reaktionen von Palladiumchlorid mit olefinischen C=C-Doppelbindungen

Von Dr. J. SMIDT und Dr. R. SIEBER

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH., München

Ergänzend zu der bereits beschriebenen Einwirkung wasserhaltiger Lösungen von Palladiumchlorid auf olefinische C=C-Doppelbindungen¹⁾ haben wir ungesättigte Verbindungen mit einer Stickstoff-Funktion im Molekül untersucht. Sofern die Komplexbildung nicht, wie beim 1-Nitro-2-phenyl-äthylen, sterisch gehindert ist, wird die C=C- in eine CH_2 -CO-Gruppierung überführt.

Ausgangsverb.	Temp. [°C]	Zeit [min.]	Carbonyl-Verb.	Ausb. [%]
Ungesätt. Amine				
Allylamin (Amin/PdCl ₂ = 1:1)	25	60	Propionaldehyd	14,6
Allylamin (Amin/PdCl ₂ = 1:2)	25	60	Methylglyoxal	0,6
α-Methyl-allylamin	50	45	Acetaldehyd	29,6
			Methylglyoxal	7,3
N-Diäthyl-γ-methyl-allylamin	50	45	Methyl-äthyl-keton	45,0
			Diäcetyl	13,5
			Methyl-äthyl-keton	36,0
Allyl-harnstoff	50	10	2 nicht ident. Carbo- nylverb. zus. ca.	50,0
			Propionaldehyd	24
Ungesätt. Nitro-Verbb.				
Nitro-äthylen	70	60	Nitro-acetaldehyd	5,5
1-Nitropropen-(1)	70	60	Nitroaceton	37,0
m-Nitro-styrol	50	120	m-Nitro-acetophenon	35,0
Ungesätt. Nitrile				
Acrylnitril	30	30	2-Keto-propionitril	88
Ungesätt. Amide				
Methacrylsäure-amid	50	30	Propionaldehyd	82
Crotonsäure-amid	50	30	Aceton	80
α,β-Pentensäure-amid	50	30	Methyl-äthyl-keton	70
α,β-Hexensäure-amid	50	30	Pentan-2-on	68
α,β-Heptensäure-amid	50	30	n-Butyl-methyl-keton	53
Zimtsäure-amid	50	80	Acetophenon	48
m-Nitro-zimtsäure-amid	50	360	m-Nitro-acetophenon	38

Ungesättigte Amine. Bei der Reaktion wird der Amino-stickstoff abgespalten, und in sehr unübersichtlicher Reaktion erhält man Mono- und Dicarboxyl-Verbindungen. Die Bildung von Propionaldehyd oder Acetaldehyd aus Allylamin je nach Menge des zugesetzten Palladiumchlorids ist überraschend.

Ungesättigte Nitro-Verbindungen. Die Nitro-Gruppe an der Doppelbindung wird nicht abgespalten. Bei höheren Nitro-olefinen, wie 1-Nitro-buten-(1) oder 1-Nitro-penten-(1), bilden sich Gemische mehrerer Carbonyl-Verbindungen, die nicht weiter untersucht wurden.

Für ungesättigte Amide gilt grundsätzlich das gleiche wie für freie Carbonsäuren. Unter Hydrolyse der Carbonamid-Gruppe entstehen β-Ketosäuren, die der Keton-Spaltung unterliegen.

Eine Variation der Versuchsbedingungen bringt abweichende Ergebnisse.

Eingegangen am 20. April 1959 [Z 783]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

¹⁾ J. Smidt u. Mitarb., diese Ztschr. 71, 176 [1959].

Umwandlung von Cyclobutadien-Quecksilber in Cyclooctatetraen

Von Dr. MARGARETE AVRAM, Dipl.-Ing.
ELISE MARICA, Dipl.-Ing. J. POGANY und Prof. Dr.
C. D. NENITZESCU

Chemisches Forschungsinstitut der Akademie, Bukarest

Aus 1.2.3.4-Tetrabrom-cyclobutan und Lithiumamalgam bildet sich eine unbeständige Quecksilber-Verbindung (I) des Cyclobutadiens¹⁾, welche sich beim Schütteln mit Silbernitrat-Lösung in einen Komplex $C_4H_4 \cdot AgNO_3$ umwandeln läßt. Wir versuchten, ähnlich zu Nickelkomplexen des Cyclobutadiens zu gelangen, zumal unlängst ein $NiCl_2$ -Komplex des Tetramethyl-cyclobutadiens von R. Criegee und G. Schröder beschrieben wurde²⁾. Die Umsetzung von wasserfreiem Nickelchlorid und Nickel-tetracarbonyl mit I führte nicht zum Ziel. Mit Nickel-acetessigester in Dioxan-Lösung wurde zwar kein kristallisierter Komplex erhalten, die Lösung enthielt aber Cyclooctatetraen, das sich neben dem Dioxan gaschromatographisch nachweisen ließ. Die Ausbeute an Cyclooctatetraen betrug schätzungsweise etwa 12%, bezogen auf Tetrabrom-cyclobutan (unter Annahme einer 47-proz. Ausbeute an Cyclobutadien). Durch 4-stündiges Erwärmen der Cyclooctatetraen-Dioxan-Lösung mit Phenyl-malein-imid entstand ein farbloses, noch nicht beschriebenes Addukt, Fp 232 °C, welches sich mit einem authentischen Präparat als identisch erwies.

Nickel-acetessigester wirkt bei der Umwandlung des Acetylen in Cyclooctatetraen nach Reppe als Katalysator. Nach einer Theorie von H. C. Longuet-Higgins und L. E. Orgel³⁾ soll diese Reaktion über einen Nickel-Komplex des Cyclobutadiens verlaufen. Diese Auffassung wird durch unsere Versuche bestätigt, wenigstens was die zweite Stufe des Vorganges anbelangt.

Eingegangen am 6. August 1959 [Z 819]

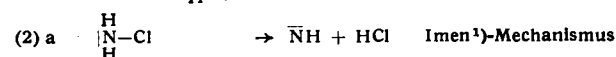
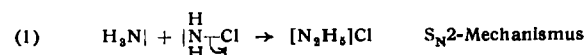
¹⁾ Margarete Avram, Elise Marica u. C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 92, 1088 [1959]. — ²⁾ R. Criegee u. G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. 623, 1 [1959]. — ³⁾ H. C. Longuet-Higgins u. L. E. Orgel, J. chem. Soc. [London] 1956, 1969.

Imen, NH, aus Chloramin

Von Doz. Dr. J. JANDER und cand. chem.
JÜRGEN FISCHER

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brs. g.
Anorganische Abteilung

Um den Bildungsmechanismus von Hydrazin aus Chloramin und Ammoniak im Verlauf der Raschig-Synthese ((1)²⁾ oder



(2)³⁾ zu klären, wurde versucht, bei der Zersetzung von Chloramin Zwischenstufen zu isolieren. Dabei gelang es, Imen zu identifizieren.

In Anlehnung an die Methodik von Rice und Mitarbeitern⁴⁾ wurde festes Chloramin bei -190 °C mit UV-Licht zersetzt. Das erhaltene blaue Produkt (beständig unterhalb -150 °C), ist bereits durch die HN_3 -Zersetzung bekannt: $(NH)_x^{4)}$ bzw. $(NH)_3^{5)}$. Seine Bildung ist nur durch primäres Auftreten von Imen zu erklären⁴⁻⁷⁾:

