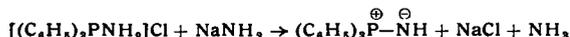


Triphenyl-phosphininim¹⁾

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

Stickstoff-Analoga der Phosphinoxyde, R₃P→NH, kennt man bisher noch nicht. Als erste Verbindung dieser Stoffklasse wurde Triphenyl-phosphininim durch Einwirkung von Natriumamid auf Triphenyl-phosphininimchlorid²⁾ hergestellt. Die Umsetzung verläuft in flüssigem NH₃ nahezu quantitativ nach:



Triphenyl-phosphininim (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 Phosphininimchloriden 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 Phosphininim 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 CH₂-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 |
| N-Diäthyl-γ-methyl-allylamin | 50 | 45 | Methylglyoxal | 7,3 |
| Allyl-harnstoff | 50 | 10 | Methyl-äthyl-keton | 45,0 |
| | | | Diacetyl | 13,5 |
| | | | Methyl-äthyl-keton | 36,0 |
| | | | 2 nicht ident. Carbonylverb. 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 | Pentanon-(2) | 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 Aminostickstoff abgespalten, und in sehr unübersichtlicher Reaktion erhält man Mono- und Dicarbonyl-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 Nitroolefinen, 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 C₄H₄·AgNO₃ umwandeln läßt. Wir versuchten, ähnlich zu Nickelkomplexen des Cyclobutadiens zu gelangen, zumal unlängst ein NiCl₂-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-maleinimid 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 angeht.

Eingegangen am 6. August 1959 [Z 819]

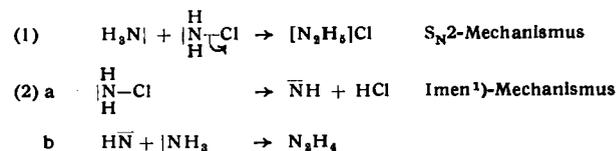
¹⁾ Margarete Avram, Elise Marica u. C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 92, 1088 [1959]. — ²⁾ R. Criegee u. G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. 623, 1 [1959]. — ³⁾ H. C. Longuet-Higgins u. L. E. Orgel, J. chem. Soc. [London] 1956, 1969.

Imen, NH, aus Chloramin

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

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.
Anorganische Abteilung

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

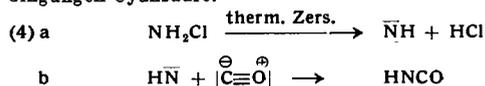


(2)³⁾ zu klären, wurde versucht, bei der Zersetzung von Chloramin Zwischenstufen zu isolieren. Dabei gelang es, Imen zu identifizieren.

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 HN₃-Zersetzung bekannt: (NH₂)_x⁴⁾ bzw. (NH)₃⁵⁾. Seine Bildung ist nur durch primäres Auftreten von Imen zu erklären⁴⁻⁷⁾:



Ebenso führte die thermische Zersetzung des gasförmigen Chloramins in Gegenwart von CO (CO/NH₂Cl = 3) bei 5 bis 7 Torr und 400–500 °C zur Identifizierung des Imens: Es konnte Cyansäure nachgewiesen werden⁴⁾. Auch Hydrazin lieferte unter diesen Bedingungen Cyansäure.



Unter Berücksichtigung des Ergebnisses von Wannagat und Kohnen⁵⁾, daß Imen mit Ammoniak zu Hydrazin reagieren kann, folgt, daß es ein experimentell gangbarer Weg ist, Hydrazin aus Chloramin und Ammoniak über Imen als Zwischenprodukt zu synthetisieren. Ob dieser Weg unter den Bedingungen der Raschig-Synthese beschrieben wird, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Eingegangen am 10. August 1959 [Z 822]

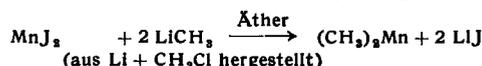
1) Für die Namensgebung vgl. A. Lüttringhaus, J. Jander u. R. Schneider, Chem. Ber. 92 [1959], im Druck. — 2) Siehe H. H. Sisler u. Mitarbeiter, z. B. G. M. Omietanski, A. D. Kelmers, R. W. Shellman u. H. H. Sisler, J. Amer. chem. Soc. 78, 3874 [1956]. — 3) F. Raschig: Schwefel- u. Stickstoffstudien, Leipzig 1924; L. F. Audrieth, E. Colton u. M. M. Jones, J. Amer. chem. Soc. 76, 1428 [1954]; J. Jander, Z. anorg. allg. Chem. 280, 264 [1955]. — 4) F. O. Rice, M. Freano u. C. Gretecki, J. Amer. chem. Soc. 73, 5529 [1951]; 79, 1880 [1957]. — 5) U. Wannagat u. H. Kohnen, diese Ztschr. 69, 783 [1957]; Dissertation H. Kohnen, T. H. Aachen 1959. — 6) S. N. Foner u. R. L. Hudson, J. chem. Physics 28, 719 [1958]. — 7) J. L. Franklin, J. T. Herron, P. Bradt u. V. H. Dibeler, J. Amer. chem. Soc. 80, 6188 [1958].

Organische Mangan-Verbindungen

Von Dr. C. BEERMANN und Dr. K. CLAUSS
Farbwerke Hoechst AG.

vormals Meister Lucius und Brüning, Frankfurt/M.-Höchst

Als aliphatische Mangan-Verbindung war CH₃Mn(CO)₂ bekannt¹⁾. Wir konnten nun das Dimethyl-mangan



als hellgelbes, in Diäthyläther praktisch unlösliches Pulver darstellen. Das Produkt enthält noch etwa 10 Mol % LiJ. Die trockene Verbindung explodiert bei Reibung oder Schlag. Sie beginnt sich beim Erwärmen auf 80 °C unter Schwarzfärbung zu zersetzen. An der Luft versprüht sie mit Feuererscheinung. (CH₃)₂Mn löst sich mit 1 Mol LiCH₃ unter Bildung des Komplexes Li[Mn(CH₃)₃]. Dieser Komplex ist nicht explosiv, wird aber beim Erwärmen auf etwa 100 °C ebenfalls zersetzt. Beim Erwärmen von (CH₃)₂Mn mit der gleichmolaren Menge MnJ₂ in etwas Äther bildet sich CH₃MnJ als schwere, flüssige Phase.

Ein rohes Gemisch von Diphenylmangan und Phenylmanganjodid haben 1937 H. Gilman und J. C. Bailie²⁾ erhalten. Es wird als braunes Pulver beschrieben. Wir konnten jetzt reines (C₆H₅)₂Mn herstellen, indem wir 1 Mol MnJ₂ in Diäthyläther mit 2 Mol LiC₆H₅ in Dimethyläther unter N₂ vermahlten. Das in Äther schwer lösliche, grüne Reaktionsprodukt läßt sich aus Tetrahydrofuran umkristallisieren.

Sowohl (CH₃)₂Mn wie (C₆H₅)₂Mn liefern einen positiven Gilman-Test, wenn man die Nachweisreaktion unter Erwärmen durchführt. Beide Verbindungen färben sich bei Zutritt kleiner Mengen Sauerstoff schokoladenbraun.

Eingegangen am 4. September 1959 [Z 827]

1) R. D. Closson, J. org. Chemistry 22, 558 [1957]; W. Hieber u. G. Wagner, DAS 1050769. — 2) H. Gilman u. J. C. Bailie, J. org. Chemistry 2, 87 [1938].

Halogenfreie Methyl-Verbindungen des Titans und Chroms

Von Dr. K. CLAUSS und Dr. C. BEERMANN
Farbwerke Hoechst AG.

vormals Meister Lucius und Brüning, Frankfurt/M.-Höchst

Nachdem Beermann und Bestian die Darstellung von Alkyl- und Dialkyl-titanhalogeniden¹⁾ gelang, ließ sich nun zeigen, daß auch Titanalkyle wie Titan-tetramethyl²⁾ und Titan-trimethyl als ätherische Lösungen zugänglich sind, wenn man Titan-tetrachlorid bzw. Titantrichlorid in Form ihrer Ätherate bei tiefen Temperaturen mit Methyl-lithium behandelt. Titan-tetramethyl entsteht in 50–70 % Ausbeute aus Titan-tetrachlorid (in Äther) und Lösungen von Methyl-lithium oder Methyl-magnesiumhalogenid bei –50 °C bis –80 °C. Es kann zusammen mit Äther unter ca. 0 °C im Vakuum destilliert werden und bildet dann gelbe Lösungen, die sich bis zu ölgler Konsistenz einengen lassen.

Zum Nachweis eignet sich der Gilman-Test³⁾, wenn zuvor überschüssiges Lithiummethyl bei tiefer Temperatur durch Kohlendioxyd zerstört wird. Zur quantitativen Bestimmung wurde die Titration der Alkylbindungen mit Jod bzw. die hydrolytische Abspaltung von Methan benutzt. Mit TiCl₄ reagiert Titan-tetramethyl wie folgt:



Dabei muß intermediär die Bildung von Methyl-titantrichlorid angenommen werden, das unter den Reaktionsbedingungen durch Spaltung der Ti–C-Bindung in Titan(III)-chlorid übergeht¹⁾.

Die Tetramethyltitan-Lösungen müssen bei tiefen Temperaturen aufbewahrt werden. Bei Zimmertemperatur tritt rasch spontaner Zerfall unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlags und Spiegelbildung an der Gefäßwand ein. Die Zersetzungsprodukte sind teilweise pyrophor.

Während violettes Titan(III)-chlorid in Äther mit Methyl-lithium nicht merklich reagierte, setzten sich Suspensionen seines hellblauen Tetrahydrofuranats⁴⁾ oder des hellgrauen Dimethoxyäthan-Addukts⁴⁾ in den entspr. Äthern bei –50 °C bis –80 °C rasch mit ätherischer Methyl-lithium-Lösung (aus CH₃Cl) um, wobei man neben Lithiumchlorid klare dunkelgrüne Lösungen von Trimethyltitan erhielt. Sie sind bei tiefen Temperaturen gegen Kohlendioxyd beständig und können so von evtl. überschüssigem Methyl-lithium befreit werden. Die Lösungen zeigen einen positiven Gilman-Test³⁾ und zersetzen sich mit Wasser unter Methan-Entwicklung. Oberhalb ca. –20 °C tritt Zersetzung unter Gasentwicklung und Abscheidung eines schwarzen Niederschlags ein.

Mit der beim Titan(III)-chlorid verwendeten Arbeitsweise konnte man auch beim Chrom(III)-chlorid braunrote und beim Chrom(II)-chlorid schwarze Lösungen gewinnen, die nach ihren Eigenschaften (positiver Gilman-Test³⁾) nach Carbonisieren, CH₄-Cr-Verhältnis nach Hydrolyse) Chrom(III)-trimethyl und Chrom(II)-dimethyl enthielten.

Eingegangen am 4. September 1959 [Z 828]

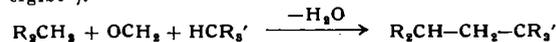
1) C. Beermann u. H. Bestian, diese Ztschr. 71, 618 [1959]. — 2) DBP. 1046048 v. 15. 4. 1956, Farbwerke Hoechst AG. — 3) H. Gilman u. F. Schultze, J. Amer. chem. Soc. 47, 2002 [1925]. — 4) Erhalten durch Vermahlen oder Kochen von violetter Titan(III)-chlorid mit absol. Tetrahydrofuran bzw. Dimethoxyäthan.

Unsymmetrische Dreikohlenstoff-Kondensationen im Eintopfverfahren¹⁾

Von Prof. Dr. H. HELLMANN
und Dipl.-Chem. D. DIETERICH

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Während unsymmetrische Dreistoff-Kondensationen mit Form-aldehyd unter Beteiligung von einem oder zwei Heteroatomen (Chlormethylierungen, Sulfomethylierungen, Mercaptomethylierungen, Aminomethylierungen) durchweg ohne besondere Kautelen mit guten Ausbeuten verlaufen, haben Versuche zu entspr. Dreikohlenstoff-Kondensationen bisher wenig befriedigende Ergebnisse geliefert. Eine Ausnahme bildet die Kondensation von Formaldehyd mit Malonester und Acetaminomalonester, deren unsymmetrisches Produkt (87 % Ausb.) bei Hydrolyse Glutaminsäure ergibt²⁾.



| R ₂ CH ₂ | HCR' | R ₂ CH-CH ₂ -CR' | Ausb. |
|--------------------------------|---|--|--------------------|
| Dibenzoylmethan | Cyclopentanon-o-carbonsäure-methylester | Fp 134–136 °C | 84 % |
| Dibenzoylmethan | Acetamino-malonsäure-dimethylester | Fp 140–142 °C | 88 % |
| Dibenzoylmethan | Nitro-malonsäure-dimethylester | Fp 95,5 °C | 60 % |
| Desoxybenzoln | Acetamino-malonsäure-dimethylester | Fp 137,5 °C | 82 % |
| Benzoyl-acetonitril | Acetamino-malonsäure-dimethylester | Fp 139–140 °C | 66 % |
| Acetylaceton | Acetamino-malonsäure-dimethylester | Fp 121 °C | 43 % |
| Acetylaceton | Nitromalonsäure-dimethylester | Kp ₁₀₋₃ 134–136 °C | 45 % |
| Acetessigsäure-methylester | Nitromalonsäure-dimethylester | Kp ₁₀₋₃ 132–134 °C | 45 % |
| Malonester | Acetamino-malonester | Fp 58 °C | 80 % ³⁾ |
| Malonsäure-dimethylester | Acetamino-malonsäure-dimethylester | Fp 104 °C | 87 % ³⁾ |