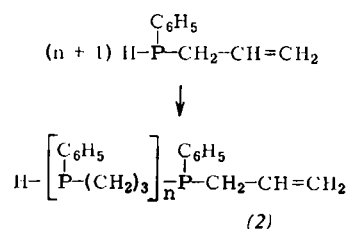


Kp<sub>0,1</sub> = 57 °C). Beim Lagern tritt selbst bei 0 °C, allmählich Polyaddition des Phosphins mit sich selbst zu (2) ein:



Die Polyaddition verläuft rasch beim Erwärmen oder im kurzwelligen Licht. Bei der Destillation von (1) tritt daher stets (2) als Nebenprodukt auf.

Eingegangen am 14. November 1962 [Z 391]

[1] F. Pass, E. Steininger u. H. Schindlbauer, Mh. Chem. 90, 792 (1959).

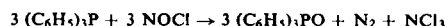
## Zur Quaternierung von Triphenylphosphin

Von Priv.-Doz. Dr. D. Klamann und Dr. P. Weyerstahl

ESSO-Forschungslaboratorien Hamburg-Harburg

Eine Mitteilung [1] über die Reaktion von Trimethylphosphin mit NO veranlaßt uns, über einige Umsetzungen von Triphenylphosphin (1) zu berichten.

Bei der Reaktion von (1) mit NOCl in Äther bei tiefen Temperaturen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß erhielten wir quantitativ Triphenylphosphinoxid; ein quaternäres Salz konnte selbst bei -50 °C nicht gefaßt werden. Daneben entstand außer Stickstoff NCl<sub>3</sub>, das durch Siedeverhalten und Reaktion mit NH<sub>4</sub>OH nachgewiesen wurde. Die Reaktion von (1) mit NOCl verläuft somit im Sinne der Gleichung



Eine Quaternierung von (1) tritt bei der Umsetzung mit Tosylaten ein. Besonders eignen sich niedere Alkyltosylate sowie Benzyltosylat. Beim n-Octyltosylat ist die Oxydation von (1) bereits wieder gegenüber der Quaternierung begünstigt.

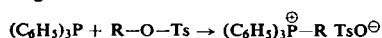


Tabelle 1. Triphenylalkylphosphonium-tosylate (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P-R<sup>+</sup> TsO<sup>-</sup>

R	Fp [°C]	% Ausb.
CH <sub>3</sub>	139,5–140,5	80
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	93–94	87
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	140,5–142	44
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	172,5–173,5	92

Die Phosphoniumtosylate sind einer normalen Wittig-Reaktion zugänglich; aus Benzyl-triphenylphosphoniumtosylat und Cyclohexanon z. B. erhielten wir in guter Ausbeute Benzyliden-cyclohexan [2].

Eingegangen am 25. Oktober 1962 [Z 390]

[1] M. Halman u. L. Kugel, J. chem. Soc. (London) 1962, 3272.

[2] G. Wittig u. W. Haag, Chem. Ber. 88, 1654 (1955).

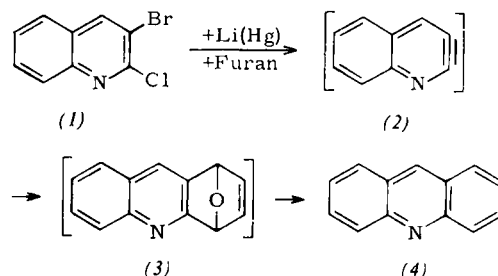
## Über intermediäres Auftreten von 2.3-Dehydrochinolin

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann und cand. chem. K. Udluft

Institut für Organische Chemie der TH Darmstadt

Während andere Versuche, 2.3-Dehydrochinolin als Intermediärprodukt nachzuweisen, negativ verliefen [1], war die Anwendung der Arin-Nachweismethode von G. Wittig und

L. Pohmer [2] auf 2-Chlor-3-brom-chinolin [3] (1) erfolgreich: Beim 5-tägigen Schütteln einer Furan-Lösung der Base (1) mit Lithiumamalgam bei Raumtemperatur bildete sich eine geringe Menge Acridin (4), das analog zur Bildung von Isochinolin [4] und Phenanthridin [1] aus 4-Chlor-3-brom-pyridin bzw. -chinolin über die Zwischenstufen 2.3-Dehydrochinolin [5] (2) und 1.4-Dihydro-acridin-1.4-endoxyd (3) entstanden sein dürfte.



Das Acridin wurde durch zweidimensionale Papier- und Dünnschichtchromatographie sowie durch vergleichende Chromatographie der beim Belichten entstehenden Zersetzungsprodukte eindeutig identifiziert und nach Anreicherung durch Säulenchromatographie in Form seines – nicht ganz rein erhaltenen – Chloraurats in 0,1-proz. Ausbeute isoliert.

Als 2.3-Dichlor-chinolin an Stelle von (1) mit Lithiumamalgam und Furan umgesetzt wurde, konnte kein Acridin im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden.

Eingegangen am 12. November 1962 [Z 388]

[1] Th. Kauffmann, F.-P. Boettcher u. J. Hansen, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] Chem. Ber. 89, 1334 (1956).

[3] Ch. Kaneko, Chem. pharmac. Bull. (Tokyo) 7, 276 (1959).

[4] Th. Kauffmann u. F.-P. Boettcher, Chem. Ber. 95, 949 (1962).

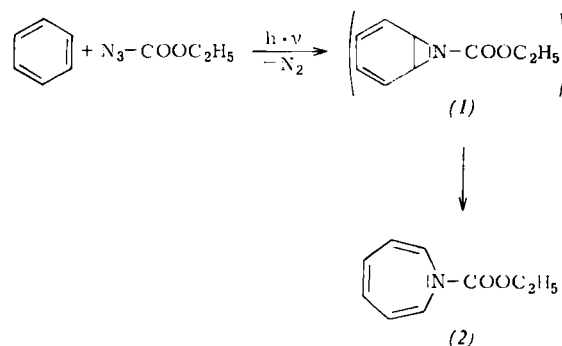
[5] R. J. Martens u. H. J. den Hertog, Tetrahedron Letters (London) 15, 643 (1962), konnten kürzlich bei der Umsetzung von 2-Chlor-3-brom-pyridin mit Lithiumamalgam und Furan gaschromatographisch die Bildung von Chinolin nachweisen und so das intermediäre Auftreten von 2.3-Dehydropyridin wahrscheinlich machen.

## N-Carbäthoxy-azepin

Von Prof. Dr. K. Hafner und Dr. C. König

Institut für Organische Chemie der Universität München

Durch UV-Bestrahlung einer Lösung von Azido-carbonsäureäthylester in Benzol erhielten wir in ca. 70-proz. Ausbeute das N-Carbäthoxy-azepin (2) als beständiges gelbes Öl vom Kp<sub>20</sub> = 130 °C (λ<sub>max</sub> 208 (4,44), 330 (2,72) mμ (log ε) in n-Hexan).



Die neuartige Ringerweiterungsreaktion gleicht der photochemischen Umsetzung des Benzols mit Diazomethan zum Cycloheptatrien. An Stelle des Methylens reagiert hier das