



Tabelle 1. Umsetzungen von Carbonsäuren und Phenolen mit dem Diäthyl- (2) oder Dibenzylacetal (3) des Dimethylformamids

| Carbonsäure oder Phenol | Acetal, Lösungsm.                     | Reaktions-Temp. [°C] | Dauer [Std.] | Produkt, Fp [°C]  | Ausb. [%] |
|-------------------------|---------------------------------------|----------------------|--------------|-------------------|-----------|
| Pyridin-3-carbonsäure   | (2) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   | 22                   | 16           | Ester             | 81        |
| Adipinsäure             | (2) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   | 22                   | 24           | Diester           | 75        |
| o-Hydroxybenzoësäure    | (2) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   | 22                   | 36           | Ester             | 93        |
| Fumarsäure              | (3) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   | 22                   | 35           | Diester 62–63     | 81        |
| β-Naphthoësäure         | (3) (CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> | 84                   | 3            | Ester [3] 63–63,5 | 92        |
| Phenol                  | (3) (CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> | 84                   | 46           | Äther             | 64        |
| 2.4.6-Trichlorphenol    | (2) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   | 22                   | 37           | Äther 43–44       | 87        |

Amidacetale reagieren also mit Säuren und Phenolen ähnlich wie aliphatische Diazoverbindungen, aber langsamer. Die flüssigen Amidacetale sind stabile Verbindungen und lassen sich bei Feuchtigkeitsausschluß unbegrenzt aufbewahren. Sie erlauben eine Reaktion unter schwach basischen Bedingungen, kondensieren aber leicht mit aktiven Methylengruppen [2]. Mit alkoholischen Hydroxylgruppen findet leicht eine Umacetalisierung statt. Versuche, die Amidacetale und die noch nicht beschriebenen Thioacetale des Dimethylformamids für die Darstellung von Estern der Phosphorsäure zu verwenden, sind im Gange.

Eingegangen am 4. Februar 1963 [Z 443]

[\*] Ich danke Professor Djerassi für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit und Professor W. S. Johnson für sein freundliches Interesse.

[1] H. Mitteilung über Reaktionen der Amidacetale. – I. Mitteilung: *H. Vorbrüggen, Steroids 1, 45 (1963).*

[2] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp, *Liebigs Ann. Chem.* 641, 1 (1961).

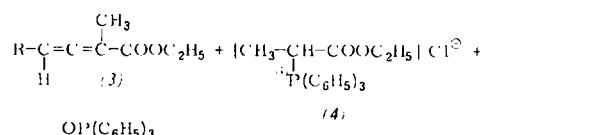
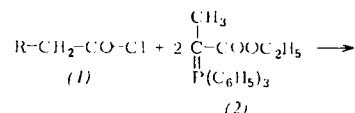
[3] Diese Substanz ist noch nicht beschrieben worden. Sie wurde durch Analyse und IR-Spektrum charakterisiert.

## Neue Synthese von Allencarbonsäureestern

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. H. Hartung

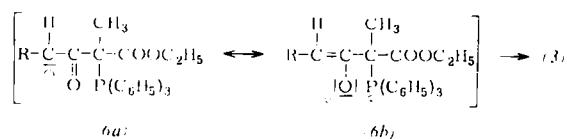
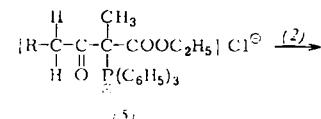
Institut für Organische Chemie der TH München

Triphenylphosphin-(2-methyl)-carboäthoxy-methylen (2) gibt mit Säurechloriden (1)



Allencarbonsäureester (3), Triphenyl-(1-methyl)-carboäthoxy-methyl-phosphoniumchlorid (4) und Triphenylphosphinoxid.

Aus (1) und (2) entsteht zunächst ein acyliertes Phosphoniumsalz (5), aus dem (2) in γ-Stellung zum P-Atom ein



Proton eliminiert. Das mesomere Carbanion (6) geht in (3) über. Die Ausbeute zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Reaktion (1) + (2) → RCH=C=CCH<sub>3</sub>—COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (3)

| Nr. | (1) = Chlorid der | R  | Kp [°C/Torr] | Ausb. [%] |
|-----|-------------------|--|--------------|-----------|
| 1   | Essigsäure        | H  | 52/11        | 59        |
| 2   | Buttersäure       | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                  | 70/11        | 55        |
| 3   | n-Capronsäure     | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                  | 97/11        | 66        |
| 4   | Önäthsäure        | C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>                 | 109/11       | 80        |
| 5   | Hydrozimtsäure    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> | 114/1        | 51        |

Das IR-Spektrum aller angegebenen Ester (3) zeigt bei 1950 cm eine ausgeprägte Allenbande. Die aus Hydrozimtsäure entstehende Verbindung (Nr. 5 der Tabelle) polymerisiert zum Teil beim Destillieren. Aus Phenylsäure erhält man einen Allencarbonsäureester mit R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, der nur in Lösung beständig ist und beim Eindampfen vollständig polymerisiert.

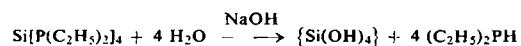
Eingegangen am 8. Februar 1963 [Z 446]

## Silicium-tetrakis-diäthylphosphid

Von Prof. Dr. G. Fritz [1] und Dr. G. Poppenburg

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster

In Fortführung der Untersuchungen über Derivate des SiH<sub>3</sub>PH<sub>2</sub> [2] konnte durch Umsetzung von SiCl<sub>4</sub> mit LiP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (1:4) das Si[P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (1) erhalten werden, Kp ≈ 160 °C, 1 mm. Neben (1) bilden sich beträchtliche Mengen [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P]<sub>2</sub>. (1) wird mit Alkali nach



abgebaut. Die Reaktion verläuft beim Erwärmen quantitativ. Das entstehende HP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (2) wird von HgCl<sub>2</sub>-Lösung als schwer lösliches (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PHgCl gebunden, über das (2) durch anschließende Jodometrische Titration quantitativ zu bestimmen ist. (1) ist an der Luft selbstentzündlich und äußerst feuchtigkeitsempfindlich.

Eingegangen am 10. Februar 1963 [Z 456]

[1] Neue Anschrift: Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Justus-Liebig-Universität, Gießen.

[2] G. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. 280, 332 (1955); G. Fritz u. G. Poppenburg, Angew. Chem. 72, 208 (1960); G. Fritz, G. Poppenburg u. M. G. Rocholl, Naturwissenschaften 49, 255 (1962); G. Fritz u. G. Poppenburg, ibid. 49, 449 (1962).

## Explosion bei der Vernichtung von Dimethylsulfat mit Ammoniak

Von Dr. H. Lindlar

Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G., Basel

Wegen seiner Giftigkeit muß überschüssiges Dimethylsulfat nach Methylierungen vernichtet werden. Dafür wird in der Literatur vielfach Ammoniak empfohlen. Durch eine Fehlmanipulation wurden ca. 11/2 l Dimethylsulfat und 1 bis 2 l