

Überschuß an Äthyl-aluminium-Verbindung nicht weiter angegriffen werden kann.

γ-Chlorcapronsäurechlorid reagiert unter gleichen Bedingungen normal zu 6-Chloroctan-3-on.

Reduzierende Eigenschaften von Alkyl-aluminium-Verbindungen sind außerhalb der Dialkyl-aluminium-hydrate hauptsächlich beim Triisobutyl-aluminium bekannt [2]. Triäthyl-aluminium wirkt nur in Ausnahmefällen als Reduktionsmittel [2, 3]. Halogenkohlenwasserstoffe [4] oder Ketone [5] können durch Triäthyl-Al und in geringem Maße auch durch Diäthyl-Al-chlorid reduziert werden. Die beschriebene Umsetzung ist unseres Wissens das erste Beispiel für eine Reduktionswirkung von $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ in stöchiometrischem Verhältnis organischen Verbindungen gegenüber.

Eingegangen am 1. Juni 1964 [Z 743]

[1] H. Bertsch u. H. Reinheckel, Fette, Seifen, Anstrichmittel 64, 881 (1962).

[2] K. Ziegler, K. Schneider u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 623, 9 (1959).

[3] H. Meerwein, G. Hinz, H. Majert u. H. Sönke, J. prakt. Chem. [2] 147, 226 (1937).

[4] H. Reinheckel, Angew. Chem. 75, 1206 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 65 (1964).

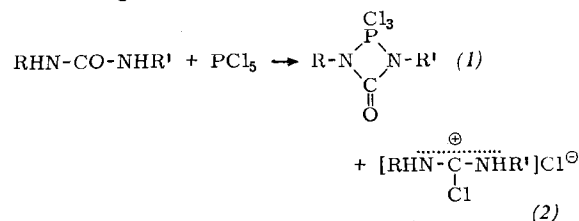
[5] S. Pasynkiewicz, W. Dahlig u. T. Wojnarowski, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 38, 67 (1964).

2-Phospha-1.3-diazetidinone, eine neue Verbindungsklasse

Von Dr. H. Ulrich und Dr. A. A. R. Sayigh

The Carwin Company, Division of The Upjohn Company,
North Haven, Conn. (USA)

Bei der Reaktion 1.3-disubstituierter Harnstoffe mit Phosphorpentachlorid entstehen neben den bereits beschriebenen Chloroformamidin-hydrochloriden (2) [1] Trichlor-2-phospha-1.3-diazetidinone (1). Die Verteilung der Reaktionsprodukte ist hauptsächlich von den Substituenten und in untergeordnetem Maß auch von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. Primäre Alkylgruppen begünstigen den Angriff des PCl_5 am Stickstoff unter Bildung von (1), während sekundäre Alkylgruppen fast ausschließlich zu einer Reaktion des PCl_5 am Sauerstoff unter Bildung von (2) beitragen. Die gleichen Gesetzmäßigkeiten wurden von uns bei der Reaktion 1.3-disubstituierter Harnstoffe mit Phosgen gefunden [2]. Die Komponenten reagieren bereits beim gelinden Erwärmen in Tetrachlorkohlenstoff unter kräftiger HCl-Entwicklung.



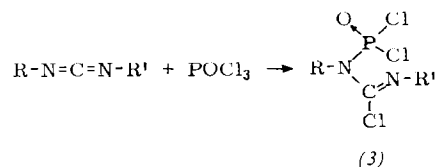
(1a): $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ ($K_p = 78-79^\circ\text{C}/1,5$ Torr; Ausb.: 71,9 %)

(1b): $\text{R} = \text{R}' = (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ($K_p = 105-108^\circ\text{C}/0,3$ Torr; Ausb.: 71 %)

(1c): $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (nichtdestillierbares Öl)

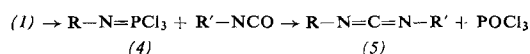
Die Struktur der Trichlor-2-phospha-1.3-diazetidinone (1) wurde durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie sichergestellt. Die IR-Carbonyl-Absorption bei $5,6\mu$ ist in Einklang mit der postulierten gespannten Ringstruktur. Die isomere Verbindung (3), die aus Dialkylcarbodiimiden und Phosphoroxychlorid zugänglich ist, zeigt wie erwartet eine $\text{C}=\text{N}$ -Absorption bei $6,0\mu$.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Varian A 60) von (1b) und (1c) ist die CH_2 -Gruppe (eines Substituenten R) in Nachbarstellung zum Stickstoff nicht nur mit den Protonen der benachbarten



Methylengruppe im Substituenten R, sondern auch mit dem Phosphornucleus gekoppelt. Die chemische Verschiebung der Triplettpaare gleicher Intensität in Tetrachlorkohlenstoff beträgt für (1b) 192 Hz [3,2 ppm; $J_{\text{PH}} = 28$ Hz] und für (1c) 215 Hz [3,6 ppm; $J_{\text{PH}} = 34$ Hz] relativ zu Tetramethylsilan. Beim Dimethylderivat (1a) wurden zwei Dubletts bei 198 Hz [3,3 ppm; $J_{\text{PH}} = 20$ Hz] und 173 Hz [2,9 ppm; $J_{\text{PH}} = 21$ Hz] beobachtet. Vermutlich sind die beiden Dubletts durch geometrische Isomerie verursacht, d.h. die Methylgruppen befinden sich entweder auf der gleichen oder der entgegengesetzten Seite des ebenen Vierrings. Geometrische Isomerie bei dimeren Phosphazenen wurde auch von Trippett [3] beschrieben.

Beim Erhitzen in einem indifferenten Lösungsmittel über 100°C fragmentieren 2-Phospha-1.3-diazetidinone wie erwartet zu Trichlorphosphazenen (4) und Isocyanat ($\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{O}} = 4,42\mu$). Diese Spaltprodukte reagieren nun miteinander zu Carbodiimid (5) ($\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{N}} = 4,7\mu$) und Phosphoroxychlorid [4].



Eingegangen am 5. Juni 1964 [Z 758]

[1] H. Eilingsfeld, M. Seefelder u. H. Weidinger, Angew. Chem. 72, 836 (1960).

[2] H. Ulrich, J. N. Tilley u. A. A. R. Sayigh: Abstracts A, XIXth International Congress of Pure and Applied Chemistry. London 1963. S. 251.

[3] S. Trippett, J. chem. Soc. (London) 1962, 4731.

[4] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. 74, 900 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 595 (1962); J. chem. Soc. (London) 1963, 5558.

Darstellung von wasserfreiem Kaliumhexarhodano-aluminat und sein Verhalten in flüssigem Ammoniak

Von Prof. Dr. O. Schmitz-DuMont und Dipl.-Chem. B. Ross

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

Versetzt man die Lösung von 6 Mol Kaliumrhodanid in Acetonitril mit 1 Mol wasserfreiem Aluminiumchlorid, so fällt Kaliumchlorid aus. Unter Feuchtigkeitsausschluß wird vom Kaliumchlorid abfiltriert und die Lösung im Vakuum bei Raumtemperatur zur Trockne gedampft. Als Rückstand verbleibt ein schwach rosafarbenes, kristallines Rhodanosalz $\text{K}_3[\text{Al}(\text{SCN})_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (1). Durch Erwärmen auf 140°C im Stickstoffstrom erhält man die acetonitrilfreie Verbindung $\text{K}_3[\text{Al}(\text{SCN})_6]$ (2).

In Wasser lösen sich (1) und (2) farblos mit saurer Reaktion. Mit flüssigem Ammoniak bildet sich eine hellgelbe Lösung. Sie hinterläßt beim Eindampfen ein Gemisch aus einem Ammoniakat des Aluminiumrhodanids und Kaliumrhodanid. (1) und (2) verhalten sich danach in flüssigem Ammoniak analog dem Kaliumhexarhodanotitanat(IV) [1].

Die Umsetzung von 3 Mol Kaliumrhodanid mit 1 Mol wasserfreiem Aluminiumchlorid in Acetonitril führt unter Ausfällung von nur 2 Mol Kaliumchlorid zu einer Lösung des Komplexsalzes $\text{K}[\text{Al}(\text{SCN})_3\text{Cl}]$ (3). Dieser Komplex ist nur in Lösung beständig. Es ist anzunehmen, daß das Komplexion noch Acetonitril als Ligand an Al^{3+} gebunden enthält: $[\text{Al}(\text{SCN})_3\text{Cl}(\text{NCCH}_3)_2]^-$. Der beim Abdampfen des Acetonitrils verbleibende Rückstand besteht aus Kaliumchlorid und

einem Additionsprodukt von Acetonitril an Aluminiumrhodanid. Beim Eintragen des Gemisches in Acetonitril löst es sich, und es bildet sich erneut der Komplex (3).

Eingegangen am 5. Juni 1964 [Z 751]

[1] O. Schmitz-DuMont u. B. Ross, Angew. Chem. 76, 304 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 315 (1964).

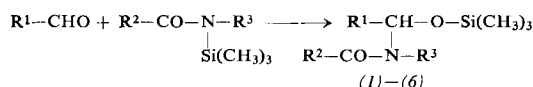
Addition von N-silylierten sekundären Carbonsäureamiden an Aldehyde [1]

Von Prof. Dr. L. Birkofer und Dipl.-Chem. H. Dickopp

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

N-Silylierte sekundäre Carbonsäureamide, wie N-Trimethylsilyl-N-methylformamid, -N-methylacetamid oder -2-pyrrolidon reagieren ohne Zusatz eines Katalysators mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden in 80 bis 90-proz. Ausbeute zu N-Alkyl-N-(α -trimethylsiloxy)-alkylcarbonsäureamiden (1) bis (6). Aus freien sekundären Amiden ist die Darstellung von N-Methylol-Verbindungen unseres Wissens bisher nur mit Formaldehyd gelungen [2].

N-Trimethylsilyl-N-methylformamid reagiert bereits bei Raumtemperatur mit Aldehyden unter Wärmeentwicklung, während sich die übrigen Silylamide erst beim Erhitzen umsetzen. Die Produkte (1) bis (6) lassen sich durch Vakuum-Destillation reinigen. Sie sind farblose, ölige Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur gegen Wasser und Alkohol ziemlich unempfindlich sind. In Gegenwart von H^+ -Ionen hydrolysierten sie jedoch, und die intermediär auftretende Hydroxylverbindung zerfällt zu Amid und Aldehyd.



	R ¹	R ²	R ³	Kp [°C/Torr]	n _D ²⁰
(1)	C ₆ H ₅ –	H–	CH ₃ –	156–157/12	1,4973
(2)	C ₆ H ₅ –	CH ₃ –	CH ₃ –	154,8–155/12	1,4941
(3)	p-CH ₃ OC ₆ H ₄ –	CH ₃ –	CH ₃ –	125–126/0,02	1,5012
(4)	CH ₃ –CH ₂ –CH ₂ –	H–	CH ₃ –	109,8–110/12	1,4357
(5)	CH ₃ –CH ₂ –	CH ₃ –	CH ₃ –	97,8–98/12	1,4324
(6)	C ₆ H ₅ –	–(CH ₂) ₃ –	CH ₃ –	174,5–175,5/12	1,5056

Die Strukturen von (1) bis (6) wurden durch Analyse, NMR- und IR-Spektren bewiesen.

Als Bildungsmechanismus ist eine Si–N-Addition an die Carbonyl-Doppelbindung anzunehmen, wobei die mögliche Beanspruchung von Silicium-3d-Orbitalen durch ein Elektronenpaar des Carbonyl-Sauerstoffs die Bildung eines cyclischen Übergangszustandes erwarten läßt. Die Reaktion scheint verallgemeinerungsfähig zu sein. So ergeben N-Trimethylsilyl-N-alkylcarbonsäureamide mit Epoxyden in Gegenwart eines basischen Katalysators N-Alkyl-N-(β -trimethylsiloxy)-alkylcarbonsäureamide.

Eingegangen am 8. Juni 1964 [Z 750]

[1] 26. Mitteilung über siliciumorganische Verbindungen; 25. Mitteilung: L. Birkofer, A. Ritter u. F. Bentz, Chem. Ber., im Druck.

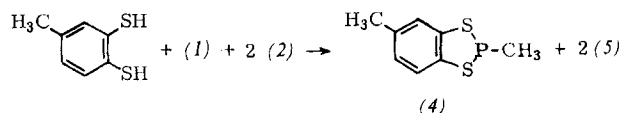
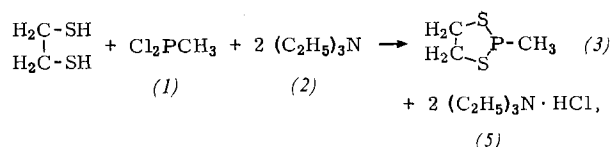
[2] H. Böhme, A. Dick u. G. Driesen, Chem. Ber. 94, 1879 (1961).

Kondensation von Methylchlorphosphin mit Dithiolen

Von Dr. M. Wieber, Dipl.-Chem. J. Otto und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

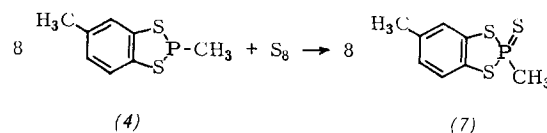
Methylchlorphosphin (1) reagiert in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Triäthylamin (2) mit Dithioglykol oder Toluol-3,4-dithiol in sehr guten Ausbeuten unter Bildung von 2-Methyl-1,3,2-dithiaphospholan (3) bzw. von 2-Methyl-4,5-



benzo-7-methyl-1,3,2-dithiaphospholan (4) und Triäthylamoniumhydrochlorid (5).

Aus Propan-1,3-dithiol entsteht entsprechend, aber nur in mäßiger Ausbeute ($\sim 30\%$, der Rest liegt als höherpolymere Verbindung gleicher Zusammensetzung vor) der Sechsring 2-Methyl-1,3,2-dithiaphosphan (6).

(3), (Fp = $-5^\circ C$, Kp = $90^\circ C/5$ Torr), (4), (Kp = $110-114^\circ C/2$ Torr) und (6), (Kp = $102^\circ C/5$ Torr) sind unzersetzt destillierbare, übelriechende farblose Öle, die gut in organischen Lösungsmitteln löslich sind und von Wasser leicht hydrolysiert werden. Als nucleophile Agentien bauen sie leicht Schwefel und Selen ab unter Bildung cyclischer Ester der Methyltrithiophosphonsäure bzw. Methylthioselenophosphonsäure, z. B.:



So entsteht aus (3) und S 2-Sulfo-2-methyl-1,3,2-dithiophospholan (Fp = $74^\circ C$, Kp = $132-134^\circ C/2$ Torr), aus (3) und Se das entsprechende Seleno-phospholan (Fp = $68^\circ C$, Kp = $148^\circ C/2$ Torr), (4) und S oder Se das Sulfo-phospholan (7) bzw. Selenophospholan (beide nicht unzersetzt destillierbar) und aus (6) mit S das entsprechende Sulfo-phosphan (Fp = $121^\circ C$).

Der Versuch, (3) durch Sauerstoff zum Dithiophosphonsäureester zu oxydieren, gelang bei Raumtemperatur nicht; beim Erwärmen trat eine heftige Explosion ein.

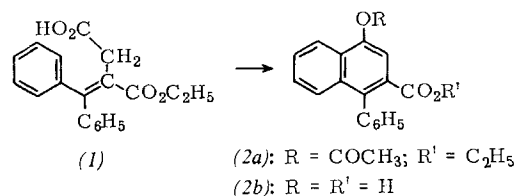
Eingegangen am 8. Juni 1964 [Z 753]

Synthese von Fluoranthenderivaten aus Diphenylen-itaconsäurehalbestern

Von Prof. Dr. A. Sieglitz und Dipl.-Chem. P. Böhme

Institut für Chemische Technologie der Farbstoffe und Kunststoffe, Technische Hochschule München

Vor längerer Zeit hat Borsche [1] durch Ringschluß des nach Stobbe [2] aus Benzophenon zugänglichen Halbesters (1) der 3,3-Diphenyl-itaconsäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat den Ester (2a) und daraus 1-Hydroxy-4-phenyl-naphthalin-3-carbonsäure (2b) erhalten. Nach diesem Verfahren lassen sich zahlreiche Abkömmlinge von (2b) darstellen.



Ähnlich sollte aus Fluorenon über den Halbester (3a) der Diphenylen-itaconsäure (3b) 3-Hydroxy-fluoranthren-1-carbonsäure (4a) [3] zugänglich sein. Jedoch gelang es Campbell