

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

$\gamma$ -Chlorcapronsäurechlorid reagiert unter gleichen Bedingungen normal zu 6-Chloroctan-3-on.

Reduzierende Eigenschaften von Alkyl-aluminium-Verbindungen sind außerhalb der Dialkyl-aluminium-hydride 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).

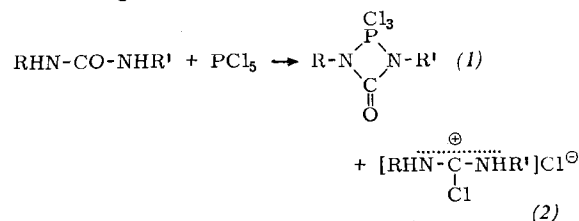
[5] S. Pasynkiewicz, W. Dahlig u. T. Wojnarowski, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 38, 67 (1964).

## 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  $\text{PCl}_5$  am Stickstoff unter Bildung von (1), während sekundäre Alkylgruppen fast ausschließlich zu einer Reaktion des  $\text{PCl}_5$  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.



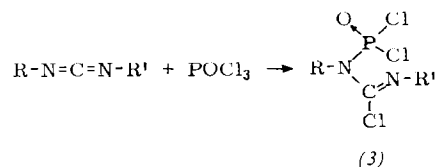
(1a):  $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$  ( $K_p = 78-79^\circ\text{C}/1,5$  Torr; Ausb.: 71,9 %)

(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)

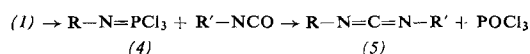
Die Struktur der Trichlor-2-phospha-1.3-diazetidinone (1) wurde durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie sichergestellt. Die IR-Carbonyl-Absorption bei  $5,6\mu$  ist in Einklang mit der postulierten gespannten Ringstruktur. Die isomere Verbindung (3), die aus Dialkylcarbodiimiden und Phosphoroxychlorid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

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Varian A 60) von (1b) und (1c) ist die  $\text{CH}_2$ -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  $100^\circ\text{C}$  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  $140^\circ\text{C}$  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  $\text{Al}^{3+}$  gebunden enthält:  $[\text{Al}(\text{SCN})_3\text{Cl}(\text{NCCH}_3)_2]^-$ . Der beim Abdampfen des Acetonitrils verbleibende Rückstand besteht aus Kaliumchlorid und