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).

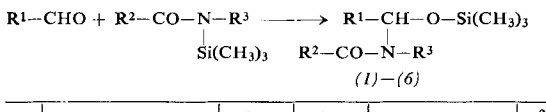
Addition von N-silylierten sekundären Carbonsäureamiden an Aldehyde [1]

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 hydrolysieren sie jedoch, und die intermediär auftretende Hydroxylverbindung zerfällt zu Amid und Aldehyd.



(1)–(6)

	R^1	R^2	R^3	Kp[°C/Torr]	n_D^{20}
(1)	C_6H_5–	H–	CH_3–	156–157/12	1,4973
(2)	C_6H_5–	CH_3–	CH_3–	154,8–155/12	1,4941
(3)	p-$CH_3OC_6H_4$–	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_6H_5–	–$(CH_2)_3$–		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.

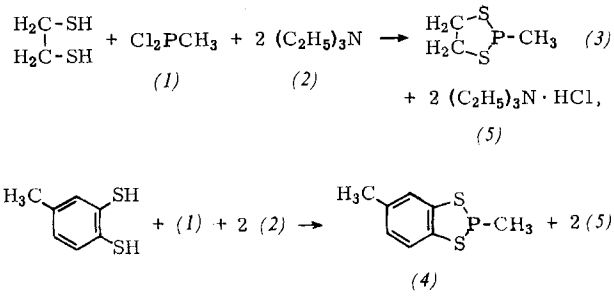
[2] *H. Böhme, A. Dick* u. *G. Driesen*, Chem. Ber. *94*, 1879 (1961).

Kondensation von Methyldichlorphosphin mit Dithiolen

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

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

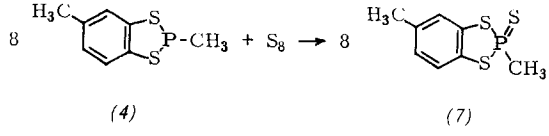
Methyldichlorphosphin *(1)* reagiert in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Triäthylamin *(2)* mit Dithioglykol oder Toluol-3.4-dithiol in sehr guten Ausbeuten unter Bildung von 2-Methyl-1.3.2-dithiaphospholan *(3)* bzw. von 2-Methyl-4.5-



benzo-7-methyl-1.3.2-dithiaphospholan *(4)* und Triäthylammoniumhydrochlorid *(5)*.

Aus Propan-1.3-dithiol entsteht entsprechend, aber nur in mäßiger Ausbeute (~ 30 %, der Rest liegt als höherpolymere Verbindung gleicher Zusammensetzung vor) der Sechsring 2-Methyl-1.3.2-dithiaphosphan *(6)*.

(3), (Fp = –5 °C, Kp = 90 °C/5 Torr), *(4)*, (Kp = 110–114 °C/2 Torr) und *(6)*, (Kp = 102 °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. Methyldithioselenophosphonsäure, z. B.:



So entsteht aus *(3)* und S 2-Sulfo-2-methyl-1.3.2-dithiophospholan (Fp = 74 °C, Kp = 132–134 °C/2 Torr), aus *(3)* und Se das entsprechende Seleno-phospholan (Fp = 68 °C, Kp = 148 °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 Sulfophosphan (Fp = 121 °C).

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

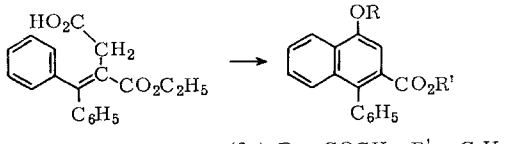
Eingegangen am 8. Juni 1964 [Z 753]

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.



(1) *(2a)*: R = $COCH_3$; R' = C_2H_5
(2b): R = R' = H

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