

sphäre 3,5 Std. auf 800 °C erhitzt und dann langsam abgekühlt.

Eingegangen am 25. Februar 1965 [Z 925]

- [1] K. Janzon, H. Schäfer u. A. Weiss, Angew. Chem. 77, 258 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 245 (1965).
- [2] J. Böhm u. O. Hassel, Z. anorg. allg. Chem. 160, 152 (1927).
- [3] E. Hellner, Z. anorg. Chem. 261, 226 (1950).
- [4] G. Rocktäschel u. A. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 316, 231 (1962).
- [5] G. Rocktäschel, Dissertation, TH Darmstadt, 1962.
- [6] J. Witte u. H. G. Schnering, Z. anorg. allg. Chem. 327, 260 (1964).
- [7] E. Busmann, Naturwissenschaften 47, 82 (1960); Z. anorg. allg. Chem. 313, 90 (1961).
- [8] H. Schäfer, K. Janzon u. A. Weiss, Angew. Chem. 75, 451 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 393 (1963).
- [9] P. Eckerlin u. E. Wölfel, Z. anorg. allg. Chem. 280, 321 (1955).
- [10] E. A. Owen u. G. D. Preston, Proc. phys. Soc. (London) 36, 341 (1924).

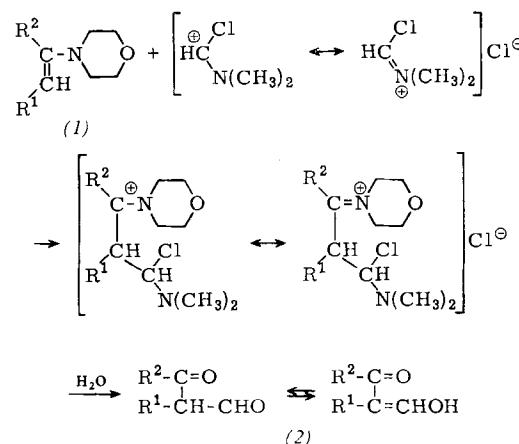
### α-Formylketone aus Enaminen durch Vilsmeier-Formylierung

Von Dr. W. Ziegenbein

Wissenschaftliche Abteilung der Chemische Werke Hüls AG., Marl

α-Hydroxymethylen-ketone oder die tautomeren α-Formylketone wurden bisher meist durch Formylierung von Ketonen mit Acnensisäureester in Gegenwart von Natrium hergestellt. α-Alkoxy-formylalkene oder -cycloalkene und die entsprechenden α-Chlorverbindungen hat man aus Ketalen und Ketonen oder aus Acetylenverbindungen mit Vilsmeier-Verbindungen aus N-disubstituierten Formamiden und Säurechloriden ( $\text{POCl}_3$ ,  $\text{COCl}_2$  u.a.) synthetisiert [1,2].

Setzt man hingegen die leicht zugänglichen Enamine (1) mit Vilsmeier-Verbindungen um, so erhält man in präparativ vorteilhafter Weise α-Hydroxymethylen-ketone oder die tautomeren α-Formylketone (2) [3].



(1), $\text{R}^2-\text{C}=\text{CH}-\text{R}^1$	(2)	
	Ausb. [a] [%]	Kp oder Fp [°C/Torr] bzw. [°C]
Cyclopentenyl	ca. 20	71–72
Cyclohexenyl	52 [b]	40–42/1
Cycloheptenyl	49	58–60/1,5
3,4-Dihydronaphthyl	92	123–125/2
Cyclododecenyl	59	115–116/1

[a] Bezogen auf (1).

[b] Mit 1-Piperidinocyclohexen als Enamin beträgt die Ausbeute 50 %.

Die leicht zersetzbaren β-Dicarbonylverbindungen (2), deren Formylgruppe bei cyclischen Verbindungen weitgehend enolisiert ist, lassen sich meist als gut kristallisierende Monoanile oder als Umsetzungsprodukte mit o-Phenyldiamin [4] (Benzodiazepiniumsalze) charakterisieren.

**α-Formylcyclohexanon:** Zu einer Lösung von 73 g Dimethylformamid in 300 g Dichlormethan läßt man unter Röhren und Feuchtigkeitsausschluß bei 5–10 °C eine Lösung von 100 g Phosgen in 300 g Dichlormethan tropfen. Nach 3-stdg. Stehen fügt man unter Röhren bei Zimmertemperatur allmählich 167 g 1-Morpholinocyclohexen hinzu und erwärmt 30 min auf ca. 40 °C (Rückfluß). Anschließend röhrt man in 400 g Eiswasser ein und läßt über Nacht stehen. Man extrahiert mit Äther, wäscht den Extrakt mehrmals mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat, entfernt die Lösungsmittel im Vakuum und destilliert den Rückstand im Vakuum über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne. Man erhält 65 g ( $n_{\text{D}}^{20} = 1,5128$ ) eines sich bald bräunenden Öles. Das Anil ( $\text{Fp} = 151$  °C aus Dimethylformamid) bildet sich unter Selbsterwärmung mit Anilin in Dimethylformamid.

Eingegangen am 2. März 1965 [Z 928]

- [1] Z. Arnod u. J. Žemlička, Coll. czechosl. chem. Commun. 24, 786, 2385 (1959); 23, 452 (1958).
- [2] W. Ziegenbein u. W. Franke, Angew. Chem. 71, 573 (1959); DBP 1071684 (19. Dez. 1957/24. Dez. 1959), Chemische Werke Hüls A.G., Erf.: W. Ziegenbein u. W. Franke; W. Ziegenbein u. W. Lang, Chem. Ber. 93, 2743 (1960); 95, 2321 (1962).
- [3] Die DAS 1165007 (2. Juni 1962/12. März 1964) BASF, Erf.: H. Späni u. W. Schönleben, die die Synthese von disubstituierten Malondialdehyden auf ähnlichem Wege beschreibt, veranlaßte uns zur Mitteilung unserer Ergebnisse. – Siehe auch R. Sciaky u. U. Pallini, Tetrahedron Letters 1964, 1839.
- [4] M. Weißfels, Z. Chem. 4, 459 (1964); J. prakt. Chem. 20, 117 (1963).

### Umsetzung von Triphenylaluminium mit Cyclohexylisonitril

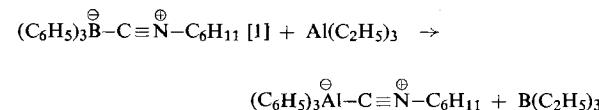
Von Prof. Dr. G. Hesse, Dr. H. Witte und cand. chem. P. Mischke [\*]

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Werden Triphenylaluminium und Cyclohexylisonitril in Xylol auf 50–60 °C erhitzt, so bildet sich (1) als Vertreter einer neuen Klasse von aluminiumorganischen Verbindungen. Nach Abdestillieren der Hauptmenge des Lösungsmittels und Zusatz von wasserfreiem Petroläther kristallisiert (1) bei –20 °C aus.



Die farblose, unter reinem Stickstoff beständige Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther. Sie zersetzt sich an der Luft unter Abspaltung von Cyclohexylisonitril. Beim Erhitzen tritt oberhalb 75 °C Erweichen unter langsamer Zersetzung ein. Die Struktur wird durch die Elementaranalyse und das IR-Spektrum sichergestellt (scharfe Bande der  $-\text{C}\equiv\text{N}^{\oplus}$ -Gruppe bei  $2215 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}_{\text{N}} \equiv \text{C}$  von Cyclohexylisonitril:  $2125 \text{ cm}^{-1}$ ). Die gleiche Verbindung konnte durch folgende quantitativ verlaufende Austauschreaktion erhalten werden:



Dabei wurde nach der von Köster [2] zur Darstellung von Triäthylbor aus Borsäureestern angegebenen Arbeitsweise

verfahren; das Reaktionsprodukt ließ sich mit Petroläther kristallisieren und reinigen.

Eingegangen am 29. Januar, ergänzt am 5. März 1965 [Z 930]

[\*] P. Mischke, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1965.

[1] G. Hesse, H. Witte u. G. Bittner, Liebigs Ann. Chem., im Druck; G. Bittner, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1964.

[2] R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 618, 38 (1958).

### Synthese von Phosphoryl- und Thiophosphoryl-Verbindungen aus Phosphor-Verbindungen mit der Koordinationszahl 3 und Schwefeldioxyd

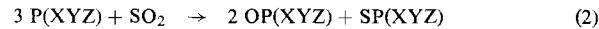
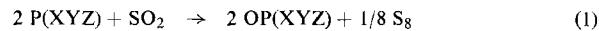
Von Doz. Dr. E. Fluck und H. Binder

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Beim Versuch, Phosphor-triisocyanat aus  $\text{PCl}_3$  und  $\text{KOCN}$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  zu synthetisieren, erhielten wir nicht das erwartete Produkt, sondern (nach mehreren Monaten) quantitativ  $\text{OPCl}_3$ .

Wir fanden dann, daß Verbindungen mit Phosphor der Koordinationszahl 3 allgemein mit Schwefeldioxyd reagieren. Die Umsetzungen verlaufen zum großen Teil eindeutig und besonders bei ca.  $50^\circ\text{C}$  (im Bombenrohr oder Autoklaven) und eventuell unter Zusatz katalytischer Mengen von  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{OPBr}_3$  oder  $\text{OPCl}_3$  innerhalb kurzer Zeit quantitativ, so daß sie für die schonende Synthese von Phosphoryl- und Thiophosphoryl-Verbindungen verwendet werden können.

Je nach Art der Phosphorverbindung und nach der Menge des im Überschuß verwendeten Schwefeldioxyds verlaufen die Reaktionen nach Gl. (1) oder Gl. (2):



(X, Y, Z = Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aroxy, Cl, Br, NCS, NCO; dabei kann X=Y oder X=Y=Z sein).

Bei großem Überschuß von  $\text{SO}_2$  folgt der Umsetzung nach Gl. (2) die Reaktion nach Gl. (3),



Entstehen Phosphoryl- und Thiophosphoryl-Verbindungen nebeneinander, so lassen sie sich im allgemeinen auf Grund ihrer verschiedenen Siedepunkte oder ihrer verschiedenen Löslichkeit trennen.

Verbindung	Verlauf nach Gl.	Produkte	Katalysator	Reaktionsdauer [a]
$\text{PBr}_3$	(2)	$\text{OPBr}_3, \text{SPBr}_3$	—	72 Std.
$\text{P}(\text{NCS})_3$	(2)	$\text{OP}(\text{NCS})_3 + \text{SP}(\text{NCS})_3$ ( $< 2:1$ )	—	24 Std.
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$	(2)	$\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2, \text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$	—	42 Tage
	(2)	$\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2, \text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ [b]	$\text{PBr}_3$	10 Tage
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$	(1)	$\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}, \text{S}_8$	—	24 Std.
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	(1)	$\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{S}_8$	$\text{PBr}_3$ oder $\text{OPBr}_3$	24 Std.
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	(2)	$\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	—	42 Tage
$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	(2)	$\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3, \text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	—	35 Tage
$\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$	(3)	$\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$	$\text{PBr}_3$	42 Tage

[a] Bis zum vollständigen Verbrauch der eingesetzten Phosphorverbindung;  $50^\circ\text{C}$ ; Molverhältnis Ausgangsmaterial:  $\text{SO}_2$  (flüss.) = 1:10.

[b] Nach 42 Tagen war  $\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$  in  $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$  umgewandelt worden.

Eingegangen am 3. März 1965 [Z 929]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### 10 Jahre Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

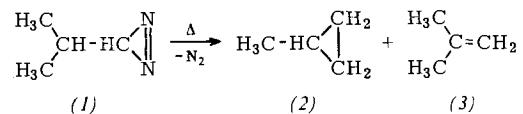
Am 26. November 1964 fand aus Anlaß des zehnjährigen Bestehens des von A. Rieche geleiteten Instituts für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Berlin-Adlershof ein Festkolloquium statt. In drei Vorträgen berichteten H. Bredereck (Stuttgart) über „Komplexe von Säureamiden mit Säurechloriden oder Dialkylsulfaten“, J. Rudinger (Prag) über „Oxytocin: Die organische Synthese als Arbeitsmethode für das Studium der Hormonwirkungen“ und H. A. Staab (Heidelberg) über „Untersuchungen über neue aromatische Bindungssysteme“. In der Nachmittagsitzung vermittelten Angehörige des Instituts in 10 Kurzvorträgen einen Einblick in laufende Arbeiten. Einige dieser Vorträge werden im folgenden referiert [1].

#### Ringöffnung cyclischer Diazoverbindungen

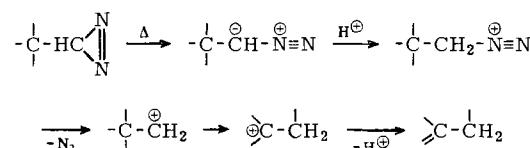
E. Schmitz, R. Ohme, D. Habisch, S. Schramm, A. Stark und Ch. Hörig

Cyclische Diazoverbindungen (1) spalten oberhalb  $150^\circ\text{C}$  Stickstoff ab. Über Carbene entstehen Cyclopropane (2) und Olefine (3).

[1] Der Inhalt weiterer Vorträge findet sich zum Teil in folgenden Veröffentlichungen: M. Schulz, Angew. Chem. 75, 918 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 623 (1963); Z. Naturforsch. 19b,



Zum Teil ist die Bildung der Olefine nur zu erklären, wenn man das intermediente Auftreten der linearen Diazoverbindung annimmt:



In die gleiche Richtung weist die Tatsache, daß man aus der cyclischen Diazoverbindung (4) des Cyclohexanons mit Benzoisulfonylhydrazin das gleiche Triazol (5) erhält wie aus der linearen Diazoverbindung (6).

263 (1964); M. Lorenz, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin 6, 578 (1964); H. Dorn, Angew. Chem. 76, 920 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 748 (1964).