

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

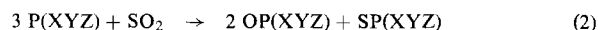
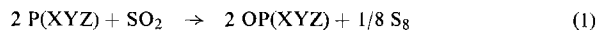
Von Doz. Dr. E. Fluck und H. Binder

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  $\text{OPCl}_3$ .

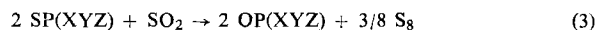
Wir fanden dann, daß Verbindungen mit Phosphor der Koordinationszahl 3 allgemein mit Schwefeldioxyd reagieren. Die Umsetzungen verlaufen zum großen Teil eindeutig und besonders bei ca.  $50^\circ\text{C}$  (im Bombenrohr oder Autoklaven) und eventuell unter Zusatz katalytischer Mengen von  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{OPBr}_3$  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  $\text{X}=\text{Y}$  oder  $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$  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

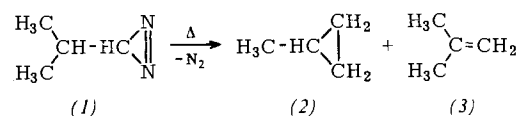
Am 26. November 1964 fand aus Anlaß des zehnjährigen Bestehens des von A. Rieche geleiteten Instituts für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Berlin-Adlershof ein Festkolloquium statt. In drei Vorträgen berichteten H. Brederick (Stuttgart) über „Komplexe von Säureamiden mit 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 Nachmittags-sitzung vermittelten Angehörige des Instituts in 10 Kurz-vorträgen einen Einblick in laufende Arbeiten. Einige dieser Vorträge werden im folgenden referiert [1].

#### Ringöffnung cyclischer Diazoverbindungen

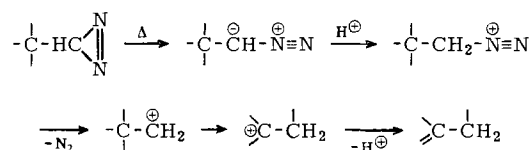
E. Schmitz, R. Ohme, D. Habisch, S. Schramm, A. Stark und Ch. Horig

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 intermediäre Auftreten der linearen Diazoverbindung annimmt:



In die gleiche Richtung weist die Tatsache, daß man aus der cyclischen Diazoverbindung (4) des Cyclohexanons mit Benzolsulfonylhydrazin 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).