

reste. Vorteile bietet die Kern-Dialkylaminierung bei cyclischen Aminen: So erhält man aus Benzol und dem leicht zugänglichen N-Chlorpiperidin nach Verfahren a)–c) 60–70 % N-Phenylpiperidin.

Konkurrenzansätze nach Verfahren a) ergaben für Chlorbenzol, Benzol und Toluol steigende relative Geschwindigkeitskonstanten ( $R_{Grel.} = < 0,1:1:9,3$ ). IR-spektroskopisch und gaschromatographisch fanden wir nach der Umsetzung von Toluol mit N-Chlordinmethyleamin folgende Isomerenverhältnisse (Fehler für o =  $\pm 2\%$ ; m, p =  $\pm 6\%$ ):

Verfahren a)

(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) o:m:p = 9:53:38  
(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CuCl) 21:46:33

Verfahren b) 9:53:38

Verfahren c) 14:27:59

Eingegangen am 7. Januar 1964; in veränderter Form eingesandt am 11. März 1965. [Z 982]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] IV. Mitteilung über N-Halogenamine. — III. Mitteilung: H. Bock u. K.-L. Kompa, Z. anorg. allg. Chem. 332, 238 (1964).

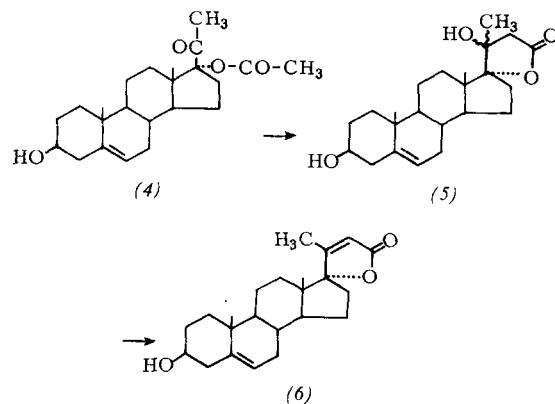
[2] K.-L. Kompa, Dissertation, Universität München 1965.

[3] DBP-Anmeldung (19. Aug. 1963), Erf.: H. Bock u. K.-L. Kompa.

[4] Die Reaktion von N-Chloraminen mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid wurde gleichzeitig und unabhängig von J. Thesing u. R. P. Kreher gefunden, doch betragen die Ausbeuten hier maximal 10–20 %. R. P. Kreher, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1961.

[5] M. E. Wolff, Chem. Reviews 63, 55 (1963); E. J. Corey u. W. R. Hertler, J. Amer. chem. Soc. 82, 1657 (1960).

choladiensäure-23 → 17-lacton (6), Fp = 257–259 °C (aus Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\epsilon_{218} = 12000$ , Lactonbande bei 1743 cm<sup>-1</sup> (CHCl<sub>3</sub>) und 1725 cm<sup>-1</sup> (KBr-Tablette).



Die  $\beta$ -Hydroxybutanolid-Zwischenstufe (5) kann isoliert werden, wenn man die Reaktion von (4) mit katalytischen Mengen Natriumhydroxyd-Pulver in Dimethylsulfoxid bei 20 °C nach 10 min abbricht. Man erhält  $3\beta,17\alpha,20$ -Trihydroxy- $\Delta^5$ -norcholeinsäure-23 → 17-lacton (5), Fp = 287–288 °C (aus Essigester/Methanol), Lactonbande bei 1740 cm<sup>-1</sup> (KBr-Tablette).

Eingegangen am 19. März 1965 [Z 943]

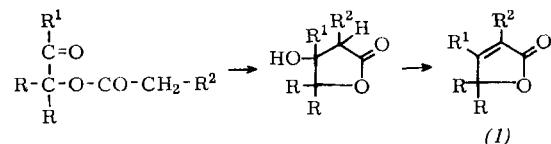
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

## Eine neue Synthese von Butenoliden

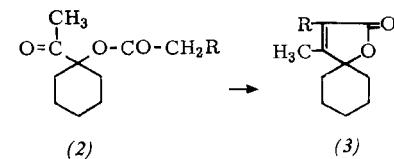
Von Dr. H.-G. Lehmann

Hauptlaboratorium der Schering AG., Berlin

Bei der Einwirkung von Basen (Alkalihydroxyde, -alkoxyde, -amide oder -hydride) auf tertiäre  $\alpha$ -Ketolactate in aprotischen, dipolaren Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid findet eine Cycloaddition nach Art der Aldolkondensation und anschließend Wasserabspaltung zu Butenoliden (1) statt.



So entsteht aus 1-Acetoxy-1-acetylcyclohexan (2), R=H, in Dimethylsulfoxid mit 1 Mol Natriumhydrid nach 5 Stunden bei Raumtemperatur  $\beta$ -[1'-Hydroxycyclohexyl]-crotonsäurelacton (3), R=H, Ausb. 40 %, Fp = 49,5–51 °C (aus Hexan),  $\epsilon_{211} = 13300$ , Lactonbande bei 1752 cm<sup>-1</sup> (KBr-Tablette).



Aus 1-Propionyloxy-1-acetylcyclohexan (2), R=CH<sub>3</sub>, entsteht analog  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -[1'-hydroxycyclohexyl]-crotonsäurelacton (3), R=CH<sub>3</sub>, Ausb. 45 %, Fp = 65–66 °C (aus Hexan),  $\epsilon_{217} = 13370$ , Lactonbande bei 1750 cm<sup>-1</sup> (CS<sub>2</sub>) und 1745 cm<sup>-1</sup> (KBr-Tablette).

Ebenso bildet sich aus 17 $\alpha$ -Acetoxy- $\Delta^5$ -pregnen-3 $\beta$ -ol-20-on (4) mit 78 % Ausbeute 3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -Dihydroxy- $\Delta^5,20(22)$ -nor-

## Die Hydroplumbierung ungesättigter organischer Verbindungen

Von Prof. Dr. W. P. Neumann und Dipl.-Chem. K. Kühlein

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

Zahlreiche ungesättigte Verbindungen, z. B. solche mit C=C, C≡C, C=N oder C=O-Gruppen, lassen sich hydrostannieren [1]. Bei Organoblei-hydriden sind bisher nur Versuche zur Addition von Trimethylblei-hydrid an Äthylen bekanntgeworden; die Ergebnisse sind widersprüchlich [2, 3].

Organoblei-hydride der Zusammensetzung R<sub>3</sub>PbH und R<sub>2</sub>PbH<sub>2</sub> sind bisher nur mit R = CH<sub>3</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bekannt [2–5]. Sie zersetzen sich ab –20 °C, teilweise schon ab –50 °C. Um Verbindungen zu erhalten, die sich besser handhaben lassen, verwendeten wir größere Alkylreste. Wir reduzierten die entsprechenden Chloride in Diäthylenglykoldimethyläther bei –60 °C mit LiAlH<sub>4</sub> in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den Hydriden:

R <sub>3</sub> PbH, R =	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
v(Pb-H) [cm <sup>-1</sup> ] [a]	1675	1680	1675	1650

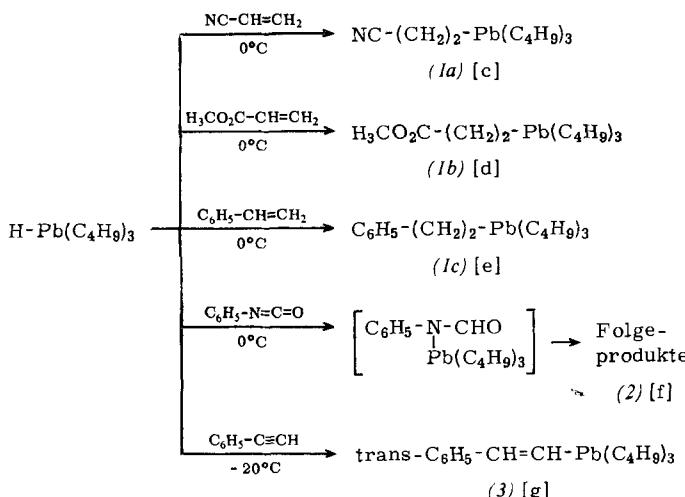
R <sub>2</sub> PbH <sub>2</sub> , R =	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
v(Pb-H) [cm <sup>-1</sup> ] [a]	1640 [b]

[a] in Cyclohexan; [b] in Diäthylenglykol-dimethyläther.

Schwächere Komplexbildner wie Äther oder Tetrahydrofuran führten zu Rückreaktionen und Zersetzung bei der Aufarbeitung. Die Produkte sind licht- und äußerst luftempfindlich, aber bei 0 °C im Dunkeln mindestens einige Tage haltbar.

Tributylblei-hydrid addiert sich schon bei tiefen Temperaturen und ohne Katalysator an  $\alpha$ -Olefine (1a)–(1c), Isocyanate (2) und Alkine (3). Die Ausbeuten betragen mit reinem Hydrid 90–100 %. Die Addukte wurden von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit, wenn möglich destilliert und IR-spektroskopisch sowie durch C-, H- und Pb-Bestimmung charakte-

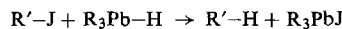
risiert. Ein neuer und sehr schonender Weg zur Einführung von Plumbylgruppen in kompliziertere Moleküle ist damit eröffnet, zahlreiche organische Bleiverbindungen mit funktionellen Gruppen – eine bisher recht kleine Stoffklasse [5] – sind so zugänglich geworden.



[c]  $K_p = 116-119 \text{ }^{\circ}\text{C}/0,01 \text{ Torr}$ ; [d]  $K_p = 94-97 \text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-4} \text{ Torr}$ ; [e]  $K_p = 128-130 \text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-4} \text{ Torr}$ , teilweise Zersetzung; [f] Das Produkt reagiert sowohl mit Phenylisocyanat als auch mit  $R_3\text{PbH}$ . Dabei entsteht je nach den Bedingungen in guter Ausbeute 1,3,5-Triphenylisocyanursäure oder eine farblose kristalline Verbindung, die sich bei  $170-172 \text{ }^{\circ}\text{C}$  zersetzt und wahrscheinlich die Zusammensetzung  $C_{27}H_{22}N_4O_2$  hat. Daneben isoliert man Hexabutylidiplumban; [g] Die Verbindung zersetzt sich beim Versuch, sie zu destillieren.

n-Octen reagiert unter gleichen Bedingungen nicht. Pb–H-Gruppen können reaktionsfähiger sein als Sn–H-Gruppen: Während Acrylnitril bei  $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$  durch Tributylzinn-hydrid ohne Katalysator in 20 Stunden gar nicht angegriffen wird, lagert es Tributylblei-hydrid unter denselben Bedingungen innerhalb von 8 Stunden vollständig an.

Alkylhalogenide können durch Organoblei-hydride rasch und oft exotherm zum Kohlenwasserstoff reduziert werden:



Ist dieser flüchtig, z. B. mit  $R' = C_2H_5$ , so ist diese Umsetzung zur quantitativen Bestimmung der Organoblei-hydride geeignet. Benzylchlorid,  $\omega$ -Bromacetophenon, Allylbromid, Brom- und Jodbenzol werden so bei  $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$  enthalogeniert, aus Triäthylzinn-chlorid entsteht das Hydrid, aus 1,2-Dibromäthan Äthylen, aus Tetrachlorkohlenstoff wahlweise Chloroform oder Methylchlorid. Benzaldehyd und Nitrobenzol werden ebenfalls bei  $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$  reduziert.

Eingegangen am 8. Juni 1965 [Z 14]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] Zusammenfassungen: W. P. Neumann, Angew. Chem. 76, 849 (1964); H. G. Kuivila, Adv. organomet. Chem. 1, 47 (1964).  
 [2] W. E. Becker u. S. E. Cook, J. Amer. chem. Soc. 82, 6264 (1960).  
 [3] R. Duffy, J. Feeney u. A. K. Holliday, J. chem. Soc. (London) 1962, 1144.  
 [4] E. Amberger, Angew. Chem. 72, 494 (1960).  
 [5] Zusammenfassung: L. C. Willemse: Organolead Chemistry. Semper Avanti, Den Haag 1964.

## Phosphinsulfid-Zinnhalogenid-Komplexe

Von Dr. H. Teichmann

Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

Im Gegensatz zu den zahlreich bekannten Additionsverbindungen tertiärer Phosphinoxyde ist von Phosphinsulfid-Addukten bisher offenbar nur die Verbindung  $[(C_6H_5)_3PS]_2PdCl_2$  beschrieben worden [1]. Wir fanden, daß

tertiäre aliphatische Phosphinsulfide in inerten Lösungsmitteln, z. B. Dichlormethan oder Hexan, mit Zinn(IV)-chlorid oder -bromid zu stabilen 2:1-Addukten reagieren. Die Verbindungen (1) bis (10) wurden so in hohen bis quantitativen Ausbeuten erhalten. Analog entstehen aus Tetraalkylbiphosphin-disulfiden die 1:1-Addukte (11)–(14). Die Verbindungen (1)–(6) lassen sich sublimieren.

$[R_2R'PS]_2SnX_4$  (1)–(10)  $[R_2P(S)P(S)R_2]SnX_4$  (11)–(14)

	R	R'	X	Fp [°C]
(1)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	196–199
(2)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	182–184
(3)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	194–196
(4)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	182–184
(5)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl	166–166,5
(6)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Br	176–177
(7)	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	93–95
(8)	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	101–102
(9)	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	174–177
(10)	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Br	155–157
(11)	CH <sub>3</sub>	—	Cl	145–147
(12)	CH <sub>3</sub>	—	Br	152–154
(13)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	Cl	146–149
(14)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	Br	138–139

Der verglichen mit dem Phosphoryl-Sauerstoff geringere Donorcharakter des Thiophosphoryl-Schwefels zeigt sich in der Reaktion dieser Addukte mit Trimethylphosphat, die bei Raumtemperatur das Phosphinsulfid zurückliefert; gegenüber Äther sind die Addukte jedoch beständig. Das Vorliegen einer  $P=S \rightarrow Sn$ -Koordination in den Addukten folgt aus bathochromen Verschiebungen der PS-Valenzschwingungen, die bis zu  $45 \text{ cm}^{-1}$  betragen.

Triphenylphosphinsulfid, das mit  $SnCl_4$ -Äther nicht reagiert [1], liefert mit  $SnCl_4$  in Dichlormethan eine wenig beständige, beim Erwärmen oder Behandeln mit Äther wieder zerlegbare Additionsverbindung.

Eingegangen am 28. Juni 1965 [Z 18]

[1] E. Bannister u. F. A. Cotton, J. chem. Soc. (London) 1960, 1959.

## Phosphinimin-Komplexe mit Metallsalzen

Von Dr. W. Seidel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena

Triphenylphosphinimin ist ein Glied der isoelektronischen Reihe  $(C_6H_5)_3PO$ – $(C_6H_5)_3PNH$ – $(C_6H_5)_3PCH_2$ , in der der nucleophile Charakter stark zunimmt. Umsetzungen des Triphenylphosphinimins und seiner N-Organyl-Derivate mit Halogenwasserstoffen, Alkyhalogeniden und Lewis-Säuren wie  $BF_3$  wurden untersucht [1]. Dagegen ist über die Adduktbildung mit Metallsalzen nichts bekannt. Triphenylphosphinoxid-Komplexe bilden eine gut untersuchte Verbindungsklasse, und Triphenylphosphinmethylen wurde mit Quecksilberbromid zu  $[(Ph_3PCH_2)_2Hg][HgBr_3]_2$  umgesetzt [2]. Wir fanden, daß auch Phosphinimine  $R_3PNR$  mit Metallsalzen Addukte bilden, deren Beständigkeit vom N-Substituent abhängt. Triphenylphosphin-phenylimin,  $(C_6H_5)_3PNC_6H_5$  (1) [3], liefert mit Quecksilberjodid oder Cadmiumjodid in Benzol/Acetonitril (1:1 v/v) die schwerlöslichen und an der Luft beständigen Verbindungen

$(C_6H_5)_3PN(C_6H_5)\cdot HgJ_2$  (2), gelb,  $F_p = 178 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , Ausb. 56% und  $(C_6H_5)_3PN(C_6H_5)\cdot CdJ_2$  (3), farblos,  $F_p > 260 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , Ausb. 78%.

Das Addukt (2) löst sich farblos in Methanol und wird durch Wasser unverändert ausgefällt. Von 2 N  $HNO_3$  dagegen wird es unter Abscheidung von  $HgJ_2$  zersetzt. Schüttelt man (2) mit einer wässrigen Lösung von Kaliumjodid (mit wenig Methanol) und Äther, so wird es in  $K_2HgJ_4$  und (1), das sich im Äther löst, zersetzt. Mit (3) gelingt diese Spaltung bei Anwendung einer  $KCN$ -Lösung.