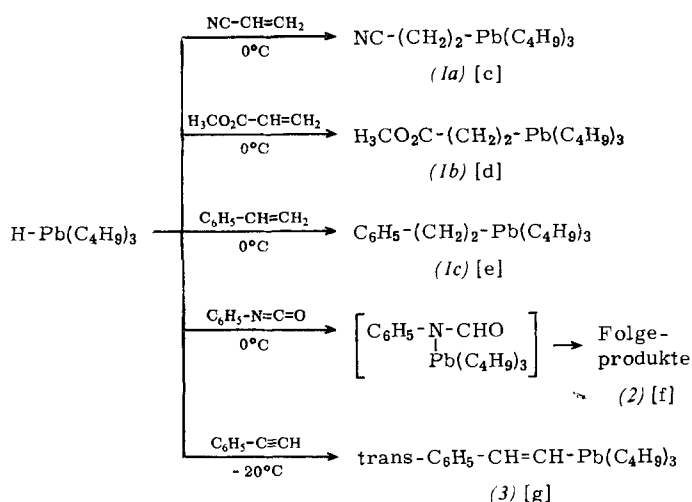


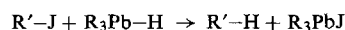
riert. Ein neuer und sehr schonender Weg zur Einführung von Plumbylgruppen in kompliziertere Moleküle ist damit eröffnet, zahlreiche organische Bleiverbindungen mit funktionellen Gruppen – eine bisher recht kleine Stoffklasse [5] – sind so zugänglich geworden.



[c] Kp = 116–119 °C/0,01 Torr; [d] Kp = 94–97 °C/10⁻⁴ Torr; [e] Kp = 128–130 °C/10⁻⁴ Torr, teilweise Zersetzung; [f] Das Produkt reagiert sowohl mit Phenylisocyanat als auch mit R₃PbH. Dabei entsteht je nach den Bedingungen in guter Ausbeute 1,3,5-Triphenylisocyanursäure oder eine farblose kristalline Verbindung, die sich bei 170–172 °C zersetzt und wahrscheinlich die Zusammensetzung C₂₇H₂₂N₄O₂ hat. Daneben isoliert man Hexabutyldiplumban; [g] Die Verbindung zersetzte 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 °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' = C₂H₅, so ist diese Umsetzung zur quantitativen Bestimmung der Organoblei-hydride geeignet. Benzylchlorid, ω-Bromacetophenon, Allylbromid, Brom- und Jodbenzol werden so bei 0 °C enthalogeniert, aus Triäthylzinn-chlorid entsteht das Hydrid, aus 1,2-Dibromäthan Äthylen, aus Tetrachlorkohlenstoff wahlweise Chloroform oder Methylenchlorid. Benzaldehyd und Nitrobenzol werden ebenfalls bei 0 °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. Willemsens: 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 [(C₆H₅)₃PS]₂PdCl₂ 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 | R' | X | Fp [°C] |
|------|---------------------------------|---------------------------------|----|-----------|
| (1) | CH ₃ | CH ₃ | Cl | 196–199 |
| (2) | CH ₃ | CH ₃ | Br | 182–184 |
| (3) | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | Cl | 194–196 |
| (4) | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | Br | 182–184 |
| (5) | n-C ₃ H ₇ | n-C ₃ H ₇ | Cl | 166–166,5 |
| (6) | n-C ₃ H ₇ | n-C ₃ H ₇ | Br | 176–177 |
| (7) | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | Cl | 93–95 |
| (8) | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | Br | 101–102 |
| (9) | CH ₃ | C ₆ H ₅ | Cl | 174–177 |
| (10) | CH ₃ | C ₆ H ₅ | Br | 155–157 |
| (11) | CH ₃ | — | Cl | 145–147 |
| (12) | CH ₃ | — | Br | 152–154 |
| (13) | C ₂ H ₅ | — | Cl | 146–149 |
| (14) | C ₂ H ₅ | — | 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→Sn-Koordination in den Addukten folgt aus bathochromen Verschiebungen der PS-Valenzschwingungen, die bis zu 45 cm⁻¹ betragen.

Triphenylphosphinsulfid, das mit SnCl₄-Äther nicht reagiert [1], liefert mit SnCl₄ 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 (C₆H₅)₃PO – (C₆H₅)₃PNH – (C₆H₅)₃PCH₂, in der der nucleophile Charakter stark zunimmt. Umsetzungen des Triphenylphosphinimins und seiner N-Organyl-Derivate mit Halogenwasserstoffen, Alkylhalogeniden und Lewis-Säuren wie BF₃ wurden untersucht [1]. Dagegen ist über die Adduktbildung mit Metallsalzen nichts bekannt. Triphenylphosphinoxyd-Komplexe bilden eine gut untersuchte Verbindungsklasse, und Triphenylphosphinmethylen wurde mit Quecksilberbromid zu [(Ph₃PCH₂)₂Hg][HgBr₂] umgesetzt [2].

Wir fanden, daß auch Phosphinimine R₃PNR mit Metallsalzen Addukte bilden, deren Beständigkeit vom N-Substituent abhängt. Triphenylphosphin-phenylimin, (C₆H₅)₃PNC₆H₅ (1) [3], liefert mit Quecksilberjodid oder Cadmiumjodid in Benzol/Acetonitril (1:1 v/v) die schwerlöslichen und an der Luft beständigen Verbindungen

(C₆H₅)₃PN(C₆H₅)·HgJ₂ (2), gelb, Fp = 178 °C, Ausb. 56 % und (C₆H₅)₃PN(C₆H₅)·CdJ₂ (3), farblos, Fp > 260 °C, Ausb. 78 %.

Das Addukt (2) löst sich farblos in Methanol und wird durch Wasser unverändert ausgefällt. Von 2 N HNO₃ dagegen wird es unter Abscheidung von HgJ₂ zersetzt. Schüttelt man (2) mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumjodid (mit wenig Methanol) und Äther, so wird es in K₂HgJ₄ und (1), das sich im Äther löst, zersetzt. Mit (3) gelingt diese Spaltung bei Anwendung einer KCN-Lösung.

Komplexe von (1) mit Übergangsmetallsalzen wie NiCl_2 oder CoCl_2 sind weniger beständig. In Lösungsmitteln wurde keine Reaktion beobachtet. Erst beim Zusammenschmelzen der Komponenten bilden sich grüne bzw. blaue Substanzen, die sich an feuchter Luft bald verfärben. Sie besitzen die Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNC}_6\text{H}_5]_2 \cdot \text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) und zeigen die für schwache Komplexe zu erwartenden magnetischen Momente.

Eingegangen am 5. Juli 1965 [Z 16]

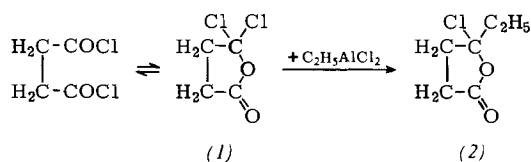
- [1] H. Zimmer u. G. Singh, J. org. Chemistry 29, 3412 (1964).
 [2] D. Seyferth u. S. O. Grim, J. Amer. chem. Soc. 83, 1610 (1961).
 [3] L. Horner u. H. Oediger, Liebigs Ann. Chem. 627, 142 (1959).

Eine einstufige Synthese von γ -Ketocarbonsäuren [1]

Von Dr. H. Reinheckel, Dr. K. Haage und R. Gensike

Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

Bernsteinsäure-dichlorid (1) wird bei -30°C durch $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ (Molverhältnis 1:0,4) oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ (Molverhältnis 1:1,2) glatt zu γ -Ketocapronsäurechlorid alkyliert, das nur in der cyclischen Form (2) vorliegt [2]. (2) ist bei dieser Temperatur auch überschüssigem Äthyl-aluminium-halogenid gegenüber beständig. Die Hydrolyse des gesamten Ansatzes in verdünnter H_2SO_4 bei -25°C ergab γ -Ketocapronsäure mit 90 % Ausbeute.

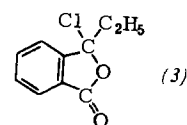


Diese Reaktion läßt sich auf höhere Alkylaluminium-halogenide übertragen (siehe Tabelle). Höhere Alkylaluminium-halogenide gewinnt man aus den entsprechenden Trialkylaluminium-Verbindungen [3]. Man kann diese aber auch direkt für die Alkylierung einsetzen, wenn man ein Gemisch aus Bernsteinsäure-dichlorid und 2 Mol AlCl_3 vorlegt. Dieses Verfahren ist auch für Triäthylaluminium anwendbar, besitzt hier aber wegen der leichten Zugänglichkeit des $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ keine besondere Bedeutung.

| Alkylierungsmittel | erhaltene Säure | Ausb. [%] | Fp [$^\circ\text{C}$] |
|--|-----------------------------|-----------|-------------------------|
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ | γ -Ketocapronsäure | 90 | 34–35 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ | | 87 | 33–35 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ | | 61 | 33–35 |
| $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{AlCl}_2$ | γ -Ketocapronsäure | 80 | 67 |
| $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_3\text{Al}$ | | 69 | 66–67 |
| $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{Al}$ | γ -Ketolaurinsäure | 81 | 78 |
| $(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{Al}$ | γ -Ketopalmitinsäure | 40 | 91 |

Auch Phthalsäure-dichlorid läßt sich auf diese Weise zu γ -Ketosäuren alkylieren. Beide Isomere des Phthallychlorids reagieren mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ zum cyclischen γ -Ketosäurechlorid (3), dessen Hydrolyse zur Propiophenon-o-carbonsäure, Fp = 93°C , führt. Die Ausbeuten betragen

74 % (symmetrische Form des Phthallychlorids) und 65 % (asymmetrische Form).



Eingegangen am 5. Juli 1965 [Z 17]

- [1] 5. Mitteilung über Reaktionen mit Aluminium-alkylen. — 4. Mitteilung: H. Reinheckel u. D. Jahnke, Chem. Ber., im Druck.
 [2] J. Cason u. E. Reist, J. org. Chemistry 23, 1492 (1958).
 [3] H. Reinheckel u. K. Haage, J. prakt. Chem., im Druck.

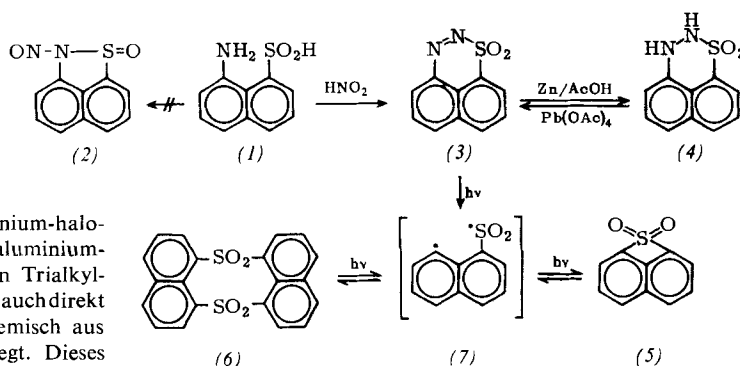
Synthese von Thieto[2.3.4-ij]naphthalin-1.1-dioxyd, einem 1.8-verbrückten Naphthalin-Derivat

Von Doz. Dr. R. W. Hoffmann und Dipl.-Chem. W. Sieber

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Bei der Diazotierung von 1-Aminonaphthalin-8-sulfonsäure (1) entsteht [1.2.3]-Thiadiazino[4.5.6-ij]naphthalin-1.1-dioxyd (3) (Fp = 191°C) und nicht, wie Reiszert [1] vermutete, das N-Nitrosothiazolo[3.4.5-ij]naphthalin-S-oxyd (2). Dies folgt aus der Reduktion von (3) mit Zn/Eisessig in Äthanol zum Dihydroderivat (4) (Zers.-P. 218°C , Ausbeute 88 %) und dessen Reoxydation zu (3) mit Bleitetraacetat in Methylchlorid (Ausbeute 50 %).

Im Gegensatz zum 1.2.3-Benzothiadiazol-1.1-dioxyd [2], das einen fünfgliedrigen Heteroring enthält, spaltet (3) erst oberhalb 200°C etwas Schwefeldioxyd und Stickstoff ab und liefert das schon von Reiszert [1] beschriebene „Naphthothiamblau“. Dieses entsteht auch als Hauptprodukt bei der Photolyse von (3) in Benzol (36 Std., 15°C , Quarzlampe Q 81 der Quarzlampen GmbH Hanau). Daneben erhält man unter



Stickstoff-Entwicklung Thieto[2.3.4-ij]naphthalin-1.1-dioxyd (5) (25 % Ausbeute) und Dinaphtho[1.8-bc:1'8'-fg]-[1.5]dithiocin-S.S.S'.S'-tetraoxyd (6) (Ausbeute 3 %), die folgende Eigenschaften haben:

(5): Fp = 184°C , Mol.-Gew. 190 (massenspektrometr.), 197 (osmometr. in Aceton), λ_{max} in Äthanol: 316 m μ ($\log \epsilon = 2,6$), 284 m μ (3,7), 274 m μ (3,6), 225 m μ (4,6).

(6): Zersetzung oberhalb 200°C , Mol.-Gew. 380 (massenspektrometr.) 375 (ebullioskop. im Tetrahydrofuran/ H_2O -Azeotrop), λ_{max} in Tetrahydrofuran: 295 m μ ($\log \epsilon = 3,1$).

(6) fiel beim Einengen der Reaktionslösung an; (5) erhielt man nach völligem Entfernen des Lösungsmittels durch Extraktion des Rückstandes mit Cyclohexan.

Die IR-Spektren beider Verbindungen enthalten charakteristische Sulfon-Banden bei 1315 und 1130–1165 cm^{-1} .

Die Photolyse von (5) in Äthanol liefert bis zu 54 % (6); bei analoger Bestrahlung von (6) erhielt man 20 % (5). Möglicherweise tritt bei diesen Reaktionen das Diradikal (7) als Zwischenstufe auf.