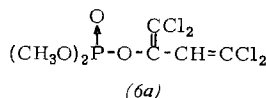
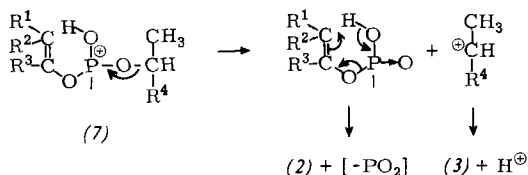


Spaltung der Isopropyl- und sek.-Butylester (5) bei 170 °C lieferte dagegen innerhalb weniger Minuten (2a) in über 70-proz. Ausbeute.



Wahrscheinlich zerfällt das durch Protonierung intermediär gebildete Phosphoniumion (7) über Enol-phosphorsäure und ein Carboniumion in das Keton (2), Meta-phosphat, Olefin (3) und ein Proton:



Eingegangen am 1. Juli 1966 [Z 279a]

[\*] Neue Anschrift: Shell Development Co., Modesto, Calif. (USA).

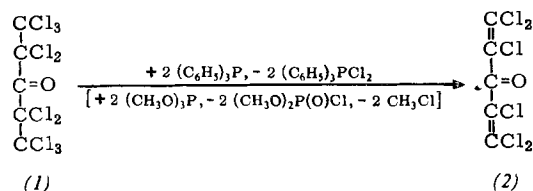
[\*\*] Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer, Werk Dormagen.

## Enthalogenierung von Perchlorketonen mit Triphenylphosphin, Trialkyl- und Triarylphosphiten

Von Dr. K. Pilgram[\*] und Dr. H. Ohse[\*\*]

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H.  
Schloß Birlinghoven/Siegbreis

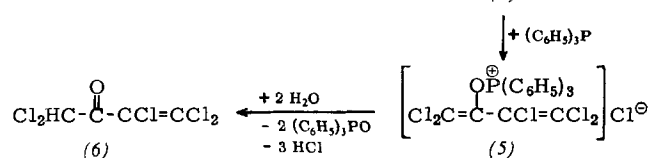
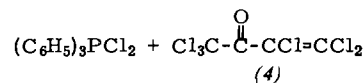
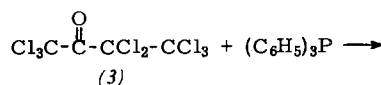
Durch Einwirkung von Triphenylphosphin auf Perchlorketon (1) bei 5 bis 35 °C in Äther ist Perchlor-divinylketon (2) leicht zugänglich (Ausb. = 91,2%, Kp = 69 °C/0,3 Torr,  $n_D^{20} = 1,5661$ ,  $d_4^{20} = 1,6963$ ; [1]: Kp = 94–95 °C/0,6 Torr,  $n_D^{20} = 1,5682$ ). Triphenylphosphindichlorid wird vor der Isolierung von (2) zweckmäßig durch Wasserzugabe in Triphenylphosphinoxid übergeführt. Aus (1) und Trimethylphosphit entsteht neben (2) (Ausb. = 95,3%) auch Phosphorsäure-dimethylester-chlorid (Ausb. 100%). Bei



beiden Enthalogenierungsmethoden tritt als Zwischenstufe eine Verbindung auf, deren Retentionszeit im Gaschromatogramm zwischen der von (1) und (2) liegt; es handelt sich dabei wahrscheinlich um Perchlor-äthyl-vinyl-keton.

Nach den Anschauungen über den Enthalogenierungsmechanismus<sup>[2]</sup> von  $\alpha,\beta$ -Dibromverbindungen mit Trialkylphosphiten<sup>[3,4]</sup> und Triphenylphosphin<sup>[5]</sup> nehmen wir an, daß das Phosphin (Phosphit) primär das zur Carbonylgruppe  $\alpha$ -ständige Chloratom als Kation ablöst, gefolgt von dem Austritt eines  $\beta$ -Chloratoms als Anion.

Perchlorbutanon (3) reagiert in ätherischer Triphenylphosphin-Lösung ebenfalls glatt und liefert nach Wasserzugabe 1,1,2,4,4-Pentachlorbuten-3-on (6) (Ausb. = 82,1%, Kp = 89 °C/9 Torr,  $n_D^{20} = 1,5440$ ,  $d_4^{20} = 1,6628$ ; [6]: Kp = 99 bis 100 °C,  $n_D^{20} = 1,5442$ ). Im ersten Schritt wird Perchlor-methylvinyl-keton (4) gebildet. Ein zweites Mol Triphenylphosphin bildet mit (4) ein Enolphosphoniumsalz (5), welches außerordentlich solvolyssempfindlich ist und mit Wasser zu 1,1,2,4,4-Pentachlorbuten-3-on (6), Triphenylphosphinoxid und



HCl zerfällt. (4) ist mit einem auf anderem Wege leicht zugänglichen Präparat identisch. Trialkylphosphite reagieren mit (3) in erster Stufe analog zu (4), Alkylchlorid und Phosphorsäure-dialkylester-chlorid. Mit einem zweiten Mol Trialkylphosphit tritt Perkow-Reaktion ein.

Triphenylphosphit setzt sich mit (3) bei Raumtemperatur glatt zu Triphenoxyphosphordichlorid und (4) (Ausb. = 96,3%, Kp = 44 °C/0,2 Torr,  $n_D^{20} = 1,5319$ ) um. Ein Triphenylphosphit-Überschuß bleibt ohne Einfluß, so daß man (4) aus der im Ölbad erwärmten Mischung kontinuierlich abdestillieren kann.

Eingegangen am 1. Juli 1966 [Z 279b]

[\*] Neue Anschrift: Shell Development Co., Modesto, Calif. (USA).

[\*\*] Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer, Werk Dormagen.

[1] A. Roedig u. H.-J. Becker, Chem. Ber. 89, 1726 (1956).

[2] H. Hoffmann u. H. J. Diehr, Angew. Chem. 76, 944 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 737 (1964).

[3] V. S. Abramov u. S. Pall, Chem. Abstr. 52, 9949 (1958).

[4] S. Dershowitz u. S. Proskauer, J. org. Chemistry 26, 3595 (1961).

[5] H. Hoffmann u. H. J. Diehr, Tetrahedron Letters 13, 583 (1962).

[6] A. Roedig u. H.-J. Becker, Chem. Ber. 89, 906 (1956).

## Über eine neuartige Umlagerung in der Ligninchemie

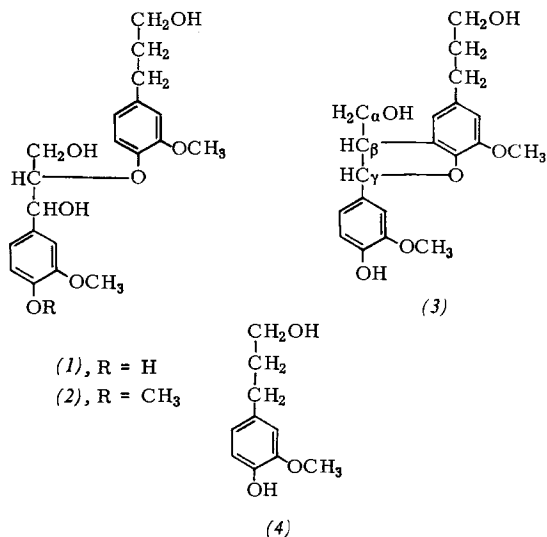
Von Dr. H. Nimz

Organisch-Chemisches Institut der Universität und  
Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und  
der Polysaccharide, Heidelberg

Nach gegenwärtigen Vorstellungen besteht das Lignin aus Phenylpropan-Bausteinen, die durch C-C- und C-O-Bindungen miteinander verknüpft sind. Zu den wichtigsten Bindungstypen gehören Glycerin- $\beta$ -aryläther-Bindungen und Phenylcumaraneinheiten.

Bei Modellversuchen zum Ligninabbau haben wir eine bisher nicht bekannte Umlagerung zwischen diesen beiden Bindungstypen gefunden: Wird der Guajacylglycerin- $\beta$ -dihydroconiferyläther (1) (300 mg) mit Wasser (70 ml) im zugeschmolzenen Rohr unter Stickstoff 7 Tage auf 100 °C erhitzt, so bilden sich das Phenylcumaran (3)<sup>[1]</sup> (32 %) und Dihydroconiferylalkohol (4) (41 %). Als Nebenprodukte lassen sich chromatographisch zwei höhermolekulare Phenole nachweisen, deren Strukturen noch nicht bestimmt wurden. Das Verhältnis der Ausbeuten von (3) und (4) steigt mit der Verdünnung des Ausgangsmaterials an. Ein entsprechendes Ergebnis erhält man, wenn man Guajacylglycerin- $\beta$ -coniferyläther [Verbindung (1)], aber mit ungesättigter Seitenkette] mit Wasser erhitzt. Dagegen wird der Methyläther (2) unter gleichen Bedingungen nicht verändert.

Die Umlagerung von (1) in (3) ist bisher nur unter den beschriebenen Bedingungen beobachtet worden. Beim Erhitzen mit 2 N NaOH ergibt (1) unter Abspaltung von Wasser und Formaldehyd einen Styryläther<sup>[2,3]</sup>. Auch mit heißer, ver-



dünnter Mineralsäure (0,2 N HCl in Dioxan/Wasser, 9:1<sup>[4]</sup>) konnten wir aus (1) weder (3) noch dessen Folgeprodukte erhalten. Die Acetolyse von (1) mit Acetyl bromid verläuft unübersichtlich, während mit Acetanhydrid/BF<sub>3</sub> eine Kernacylierung erfolgt<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 4. Juli 1966 [Z 282]

- [1] K. Freudenberg u. H. H. Hübner, Chem. Ber. 85, 1181 (1952).  
[2] J. Gierer u. I. Norén, Acta chem. scand. 16, 1713 (1962).  
[3] H. Nimz, Chem. Ber., im Druck.  
[4] E. Adler, J. M. Pepper u. E. Eriksoo, Ind. Engng. Chem. 49, 1391 (1957).  
[5] H. Nimz, Liebigs Ann. Chem. 691, 126 (1966); die dort beschriebene Verbindung unbekannter Struktur konnte inzwischen als ein Acetophenon-Derivat identifiziert werden.

## Transportreaktionen von Siliciden und Boriden der Übergangsmetalle

Von Dr. J. Nickl, M. Duck und J. Pieritz

Institut für anorganische Chemie der Universität München, Forschungslaboratorium für Festkörperchemie

Es gelang uns, mit Hilfe von chemischen Transportreaktionen Silicid- und Borideinkristalle zu züchten.

Als Transportgefäße dienten Quarzglasampullen (10 mm Durchmesser, 100 mm Länge), in denen die Ausgangsstoffe stets am heißen Ende lagen. Als Ausgangsstoffe wurden die Elemente in stückiger Form oder gepulverte Silicide bzw. Boride benutzt. Chlor, Brom oder Jod, mit einem Druck von 5 bis 120 mm Hg bei 20 °C dienten als Reaktions- und Transportgase. Vor dem Einfüllen der Halogene wurden die Ampullen mit den Ausgangsstoffen bei 10<sup>-4</sup> bis 10<sup>-5</sup> Torr ausgeheizt; das Abschmelzen erfolgte bei einem Druck von ca. 10<sup>-5</sup> Torr mit einem Knallgasgebläse. Die Transportdauer betrug 2 bis 22 Tage. Die gewonnenen Kristalle wurden stereographisch und röntgenographisch untersucht und schließlich naßanalytisch auf ihre Stöchiometrie geprüft. Ihr Volumen betrug einige Kubikmillimeter.

Die folgenden Verbindungen wurden am kalten Ende als gut ausgebildete Einkristalle gefunden: TiSi<sub>2</sub>, VSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub>, Cr<sub>3</sub>Si, NbSi<sub>2</sub>, TaSi<sub>2</sub> und TiB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub>, CrB, ZrB<sub>2</sub>.

Dagegen konnte kein Silicid von Zr (ZrSi<sub>2</sub>), W (W<sub>2</sub>Si, WSi<sub>2</sub>), U (U<sub>2</sub>Si) und kein Borid von Nb (NbB), Hf (HfB<sub>2</sub>), Ta (TaB) und W (WB) gefunden werden<sup>[\*]</sup>. Bei den Siliciden lagerte sich am kalten Ende nur gut kristallisiertes Silicium ab; bei den Boriden war kein Transport festzustellen.

Am heißen Ende wurden die Pulver von TiSi<sub>2</sub>, VSi<sub>2</sub> und CrSi<sub>2</sub> teilweise in gut ausgebildete Kristalle überführt, die dem Volumen nach größer waren als die am kalten Ende gewachse-

Am kalten Ende gefundene Einkristalle.

Ausgangsstoffe	Transportdauer [Tage]	Gef. Verbdg.	Struktur	Gitterkonstanten [Å]
		Kristallvolumen [mm <sup>3</sup> ]		
TiSi <sub>2</sub> [a] Ti + Si [b]	2	TiSi <sub>2</sub> ca. 10	orthorh. (D <sub>2h</sub> <sup>24</sup> )	a = 8,24 b = 4,77 c = 8,52
VSi <sub>2</sub> [c]	9	VSi <sub>2</sub> ca. 1	hexag. (D <sub>6h</sub> <sup>4</sup> )	a = 4,56 c = 6,36
NbSi <sub>2</sub> [a]	10	NbSi <sub>2</sub> ca. 1	hexag. (D <sub>6h</sub> <sup>4</sup> )	a = 4,78 c = 6,58
TaSi <sub>2</sub> [c]	10	TaSi <sub>2</sub> ca. 1	hexag. (D <sub>6h</sub> <sup>4</sup> )	a = 4,77 c = 6,55
CrSi <sub>2</sub> [c]	9	CrSi <sub>2</sub> ca. 10	hexag. (D <sub>6h</sub> <sup>4</sup> )	a = 4,42 c = 6,35
Cr + Si [a]	10	Cr <sub>3</sub> Si ca. 10	kubisch (O <sub>h</sub> <sup>3</sup> )	a = 4,55
TiB <sub>2</sub> [c]	5–22	TiB <sub>2</sub> winzige Nadeln	hexag. (D <sub>6h</sub> <sup>1</sup> )	a = 3,03 c = 3,23
ZrB <sub>2</sub> [c]	22	ZrB <sub>2</sub> winzige Krist.	hexag. (D <sub>6h</sub> <sup>1</sup> )	a = 3,17 c = 3,53
VB <sub>2</sub> [c]	5–7	VB <sub>2</sub> winzige Prismen	hexag. (D <sub>6h</sub> <sup>1</sup> )	a = 3,00 c = 3,06
CrB <sub>2</sub> [a]	15	CrB <sub>2</sub>	hexag. (D <sub>6h</sub> <sup>1</sup> )	a = 2,97 c = 3,07
CrB [c]	15	CrB	orthorh. (D <sub>2h</sub> <sup>17</sup> )	a = 2,97 b = 7,86 c = 2,93

[a] Temperatur max. 1050 °C; Δt ca. 200 °C.

[b] Temperatur max. 900 °C; Δt ca. 150 °C.

[c] Temperatur max. 1100 °C; Δt: 120 bis 150 °C.

nen. Bei Verwendung von stückigem Chrom und Silicium wachsen auf beiden Elementen wohl ausgebildete Cr<sub>3</sub>Si-Kristalle; die gleichen Kristalle wachsen am kalten Ende. Bei Boridpulvern konnte keine Mineralisation beobachtet werden. Die am kalten und heißen Ende gewachsenen Kristalle besitzen nieder indizierte und hochglänzende Flächen. Nur beim TiSi<sub>2</sub> besteht die Tendenz, die {111}-Flächen stufenförmig auszubilden (Hopper-Effekt). Die Boride werden wesentlich langsamer transportiert als die Silicide, das Verhältnis der Transportgeschwindigkeiten ist ≥ 1:0,2.

Eingegangen am 6. Juli 1966 [Z 293]

[\*] Das Ausgangsmaterial steht in Klammern.

## Dimerisierung des N-Methyl-azepins

Von Prof. Dr. K. Hafner und Dipl.-Chem. J. Mondt<sup>[1]</sup>

Institute für Organische Chemie der Universität München und der Technischen Hochschule Darmstadt

Mit der Darstellung von N-Alkoxy-carbonyl-azepinen (1) durch Photolyse oder Thermolyse von Azido-formiaten in Benzol und seinen Derivaten ermöglichten wir erstmals ein Studium des monocyclischen Azepin-Systems<sup>[2]</sup>. Durch Reduktion von (1) (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) mit LiAlH<sub>4</sub> in Äther bei -15 °C erhielten wir (ca. 45 % Ausb.) das N-Hydroxymethyl-azepin