

troskopisch bestimmten Radikalkonzentrationen und dem osmotisch ermittelten Polymerisationsgrad der Polymeren ergibt sich, daß im Mittel etwa jeder dritte bis vierte Grundbaustein eine Radikalstelle trägt; jedes Makromolekül enthält etwa hundert ungepaarte Elektronen.

Eingegangen am 4. Juli 1966 [Z 290]

[*] Wir schlagen diese Bezeichnung in Analogie zu Di- und Triradikalen für makromolekulare Stoffe vor, die Radikalstellen an zahlreichen Grundbausteinen besitzen; der Begriff Makroradikal sollte dagegen Makromolekülen vorbehalten bleiben, die nur eine (meist endständige) Radikalstelle aufweisen.

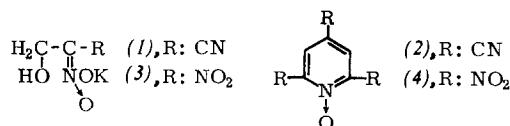
[1] D. Braun, W. Neumann u. J. Faust, Makromolekulare Chem. 85, 143 (1965).

Synthese von 2,4,6-Tricyanpyridin-N-oxid aus Nitroacetonitril

Von Prof. Dr. K.-D. Gundermann und Dr. H.-U. Alles

Organisch-Chemisches Institut der Bergakademie – Technische Hochschule, Clausthal-Zellerfeld

Um zu einem weiteren „geschützten“ α -Nitroacrylsäure-Derivat^[1] zu gelangen, setzten wir Kalium-*ac*-nitroacetonitril (aus Nitroacetonitril in absolutem Äther und der äquivalenten Menge einer 4 N Kaliummethylat-Lösung in absolutem Methanol; F_p (Zers.) = 150–155 °C) in 40-proz. wäßriger Lösung mit der ca. zweifachen Molmenge Formalinlösung bei Raumtemperatur um und isolierten Kalium-2-*ac*-nitro-3-hydroxypropionitrit (1) durch Eindampfen im Vakuum [Ausb. 75 %, F_p (Zers.) = 118–120 °C (aus Methanol/Äther)]. (1) gab beim 24-stündigen Stehenlassen mit dem siebenfachen Volumen 2 N Schwefelsäure unter Entwicklung nitroser Gase 2,4,6-Tricyanpyridin-N-oxid (2) [Ausb. ca. 50 %, F_p = 222 °C (aus Aceton/Wasser)]. Die Struktur von (2) ergab sich aus Elementaranalyse, Molekulargewicht, NMR-Spektrum (nur ein scharfes Singulett bei δ = 8,82 ppm), Massenspektrum (Peak bei $M-16=154$; für *N*-Oxide charakteristisch^[2] [*]) und IR-Spektrum.



Durch 3-stündige Reduktion von (2) mit Eisenpulver und Eisessig/Aceton bei 95 °C, Extraktion der basischen Komponenten mit Natronlauge/Äther/Aceton, Erhitzen des Rückstandes der ätherischen Lösung mit absolutem Methanol/HCl und Versetzen der eingeengten methanolischen Lösung mit Kaliumcarbonat erhält man den bekannten Pyridin-2,4,6-tricarbonsäure-trimethylester in ca. 60-proz. Ausbeute. Wie Bildungsweise, IR- und NMR-Spektrum zeigen, ist die bereits von Duden und Ponndorf^[3] aus Kalium-2,2-acidinitroäthanol (3) und verdünnter Schwefelsäure erhaltene, seinerzeit in ihrer Struktur nicht aufgeklärte Verbindung $C_5H_2N_4O_7$ ebenfalls ein substituiertes Pyridin-*N*-oxid, nämlich (4). Die Verbindungen (2) und (4) sind starke Elektronenacceptoren und bilden z.B. mit Dimethylanilin tiefrote bzw. violette π -Komplexe. Untersuchungen über Anwendungsbreite und Mechanismus dieser neuen Bildungsweise substituierter Pyridin-*N*-oxide, die vermutlich über Dewar-Pyridin-Derivate verläuft, sind im Gange.

Eingegangen am 29. Juli 1966 [Z 300]

[*] Die Herren Prof. Dr. W. Lüttke und Prof. Dr. G. Spitteler, Göttingen, denen wir sehr für die Aufnahme der NMR- und Massen-Spektren danken, äußerten auf Grund der spektroskopischen

Befunde als erste die Vermutung, daß (2) ein symmetrisches Tricyanpyridin-*N*-oxid sei und nicht ein von uns angenommenes 3,5,7-Tricyanoxazepin.

- [1] K.-D. Gundermann u. H.-U. Alles, Angew. Chem. 77, 812 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 788 (1965).
- [2] T. A. Bryce u. J. R. Maxwell, Chem. Commun. 1965, 206.
- [3] P. Duden u. G. Ponndorf, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 2031 (1905).

Darstellung von Bis-(trifluormethylthio)-chlor-methylsulfenylchlorid ($F_3CS_2CCl-SCl$) und Trifluormethylthio-chlorfluormethylsulfenylchlorid $F_3CS-CFCl-SCl$

Von Priv.-Doz. Dr. A. Haas und Dipl.-Chem. W. Klug

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Carbonylfluorid, COF_2 , reagiert mit Alkalimetallfluoriden MF ($M = K, Rb, Cs$) in Acetonitril bei Raumtemperatur zu Trifluormethoxiden, $MOCF_3$ ^[1].

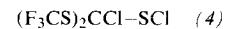
Wir fanden, daß nach der analogen Umsetzung von Thiocarbonylfluorid, CSF_2 , mit CsF kein $CsSCF_3$ isoliert werden kann. Vielmehr entsteht schon bei –44 °C rasch unter quantitativem Verbrauch des CSF_2 eine tiefrote Lösung. Durch fraktionierende Destillation erhält man daraus neben CH_3CN eine gelbe Flüssigkeit (1), $K_p = 43$ °C, und als Hauptprodukt eine dunkelrote Flüssigkeit (2), $K_p = 111$ °C. IR-Spektrum, Farbe und Siedepunkt weisen (1) aus als das „Pseudodimere“ $F_3CS-CF=S$ des CSF_2 und (2) als Bis-(trifluormethyl)-trithiocarbonat, $(F_3CS)_2CS$ ^[2]. Das eingesetzte CsF wird vollständig zurückerhalten.

Ohne Lösungsmittel bildet sich aus CSF_2 und CsF schon bei einem Molverhältnis von 1:60 im zugeschmolzenen Rohr bei –78 °C quantitativ ein weißes Pulver, welches sich bei Raumtemperatur allmählich in eine gelbe bis rote durchsichtige Masse umwandelt. Entfernt man die flüchtigen Anteile bei Raumtemperatur im Hochvakuum, so bleibt eine feste weiße Substanz zurück, welche in Chloroform löslich ist. Methanol fällt aus der Lösung ein zähes, gummiartiges Produkt. Quantitative Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergeben, daß es sich um polymeres CSF_2 handelt^[3].

Bei 0 °C verläuft die Umsetzung von CSF_2 mit CsF ohne Lösungsmittel äußerst rasch. Als alleiniges Produkt wird (2) gefunden.

Mit KF und NH_4F reagiert CSF_2 analog, jedoch kann das Verhältnis MF/CSF_2 nicht wie bei CsF in beliebigen Grenzen variiert werden. Außerdem verlaufen die Umsetzungen wesentlich langsamer und erst bei höheren Temperaturen.

Die Verbindungen (1) und (2) reagieren mit Chlor schon bei –60 °C schnell und quantitativ zu den Sulfenylchloriden (3) und (4).



Diese Stoffe sind gelbe stechend riechende Flüssigkeiten, die durch Elementaranalysen, IR-Spektren und NMR-Messungen identifiziert und charakterisiert wurden.

(3): $K_p = 113$ °C; IR: $\nu_{max} = 1165$ cm^{–1} (sst, br)^[4], 1102 (sst, br), 1039 (sst), 1012 (sh), 792 (sst), 528 (st), 467 (m), 410 (m).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum besteht aus einem Dublett (CF_3) und einem Quadruplett (CF) mit den chemischen Verschiebungen von $\delta_{CF_3} = 38,1$ ppm, $\delta_{CF} = 57,6$ ppm^[5], und der Kopplungskonstanten $J_{F-F} = 22,0$ Hz. Die Ausgangsverbindung (1) zeigt ebenfalls ein Dublett und Quadruplett, $\delta_{CF_3} = 42,97$ ppm, $\delta_{CF} = -89,6$ ppm, $J_{F-F} = 18,0$ Hz.

(4): $K_p = 40$ °C/0,1 Torr; IR: $\nu_{max} = 1745$ cm^{–1} (m), 1165 (sst, br), 1097 (sst, br), 1011 (sh), 801 (st), 754 (sst),

712 (m), 513 (m), 466 (m), 446 (m). $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta_{\text{CF}_3} = 39,1$ ppm; Ausgangsubstanz (2): $\delta_{\text{CF}_3} = 42,0$ ppm.

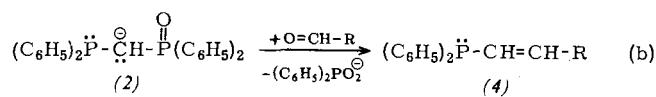
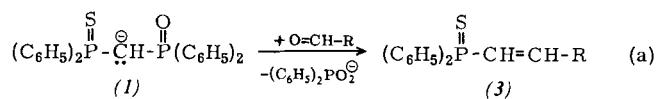
Eingegangen am 25. Juli 1966 [Z 294]

- [1] M. E. Redwood u. C. J. Willis, Canad. J. Chem. 43, 1893 (1963).
 [2] N. R. Haszeldine u. J. M. Kidd, J. chem. Soc. (London) 1955, 3871.
 [3] H. C. Walter, US-Pat. 3032537 (1. Mai 1962), DuPont.
 [4] sst = sehr stark, br = breit, st = stark, sh = Schulter, m = mittel.
 [5] Gemessen als 50-proz. Lösung in Cl_3CF als innerem Standard.

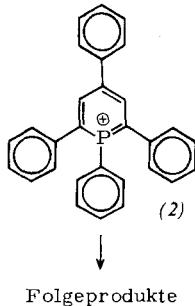
Darstellung α,β -ungesättigter Phosphine und Phosphinsulfide

Von Dipl.-Chem. D. Gloyna und Dr. H. G. Henning
 II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin

Methylen-bis-phosphonsäureester lassen sich mit Aldehyden in Gegenwart starker Basen in einer PO-aktivierten Olefinierung in α,β -ungesättigte Phosphonsäureester umwandeln^[1]. Wir fanden, daß sich das gleiche Reaktionsprinzip auch auf unsymmetrische Methylen-bis-phosphor-Verbindungen übertragen läßt. Dabei geht der Carbonylsauerstoff des Aldehyds auf das am stärksten positivierte Phosphoratom über. So erhielten wir in den Reaktionen (a) und (b) stets Diphenyl-



phosphinsäure in durchschnittlich 90-proz. Ausbeute neben ungesättigten Phosphinsulfiden (3) bzw. Phosphinen (4). Wie aus Gl. (a) zu ersehen ist, fand keine PS-aktivierte Olefinierung^[2] statt.



Die rein isolierten Phosphine (4) konnten durch Erwärmen in Benzol oder Aceton mit elementarem Schwefel in die ungesättigten Phosphinsulfide (3), mit 5-proz. Wasserstoffperoxid in Aceton in die entsprechenden ungesättigten Phosphinoxide übergeführt werden. [3]

Der Einfluß der Diphenylphosphino-Gruppe auf die reibungslos ablaufende Reaktion (b) sowie der sterische Verlauf der Umsetzungen (a) und (b) werden weiter untersucht.

α,β -ungesättigte Phosphine (4):

Eine Lösung von 10 m mol Methylen-bis(diphenylphosphin)-monoxid (2) und 20 m mol Kalium-tert.-butylat in 60 ml wasserfreiem Benzol wird unter Argon ca. 10 min zum Sieden erhitzt und anschließend mit einer Lösung von 10 m mol reinem Aldehyd (bei Dialdehyden 5 m mol) in 20–30 ml wasserfreiem Benzol versetzt. Nach einstündigem Stehen schüttelt man die abgekühlte Reaktionsmischung mit 50 ml Wasser. Aus der wäßrigen Phase erhält man nach Ansäuren Diphenylphosphinsäure, aus der benzolischen nach Eindampfen die Phosphine (4), die je nach Rest R aus Aceton/ H_2O , Methanol oder DMF/ H_2O umkristallisiert werden. Die Olefinierungen mit (1) werden in ähnlicher Weise durchgeführt; die Phosphinsulfide (3) kristallisiert man aus Äthanol oder Methanol um.

Eingegangen am 11. Juli 1966, ergänzt am 8. August 1966 [Z 304]

- [1] H. G. Henning u. D. Gloyna, Z. Chem. 6, 28 (1966).
 [2] J. Michalski u. S. Musierowicz, Tetrahedron Letters 1964, 1187.

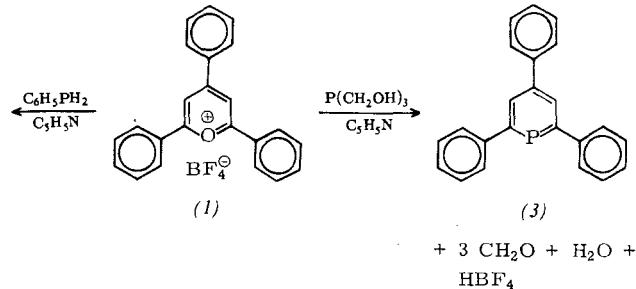
2,4,6-Triphenylphosphabenzol

Von Priv.-Doz. Dr. G. Märkl

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

Der Ablauf der Reaktion von Phenylphosphin mit 2,4,6-Triphenylpyryliumfluoroborat (1)^[1] ist durch die intermediäre Bildung eines unter den Reaktionsbedingungen instabilen Kations (2) zu deuten.

Als erstes Derivat des Phosphabenzols synthetisierten wir 2,4,6-Triphenylphosphabenzol (3) aus (1) und Tris-(hydroxymethyl)phosphin^[2,3] (Molverhältnis 1:1,25). Nach zweistündiger Umsetzung in siedendem Pyridin kristallisiert (3) beim Versetzen der erkaltenen Reaktionslösung mit wenig Wasser in 24- bis 30-proz. Ausbeute aus. (Schwach gelbliche Nadeln, $\text{Fp} = 172$ –173 °C (aus viel Äthanol oder wenig Chloroform/



Äthanol), nicht autoxidabel. Mol.-Gew. 326 in Benzol (Osmometer Mechrolab), Massenspektrum (MS 9) 324^[2]. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : Bandenkomplex bei $\tau = 2,2$ –3,0 (15 H), Dublett $\tau = 1,9$ (2 H), $J = 6$ Hz. Die chemische Verschiebung der ^{31}P -Kernresonanz^[4], $\delta = -178,2$ ppm (in Pyridin, $\delta_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0$) liegt bei unerwartet niedrigem Feld. Das UV-Spektrum von (3) in Methanol ($\lambda_{\text{max}} = 278$ m μ , $\epsilon = 41000$) zeigt gegenüber dem des 1,3,5-Triphenylbenzols ($\lambda_{\text{max}} = 254$ m μ , $\epsilon = 56000$) und dem des 2,4,6-Triphenylpyridins ($\lambda_{\text{max}} = 254$, 312 m μ , $\epsilon = 49500$, 9390) eine bathochrome Verschiebung, die qualitativ mit den Beobachtungen bei den Phosphacyaninen des dreibindigen Phosphors der Koordinationszahl 2^[5] übereinstimmt.

Eingegangen am 26. Juli 1966 [Z 301]

- [1] Ch. C. Price, Chem. and chem. Ind. (Kagaku to Kogyo) 16, 109 (1963); Ch. C. Price, T. Parasaran u. T. Lakshminarayan, J. Amer. chem. Soc. 88, 1034 (1966).

[2] Den Farbwerken Hoechst sei für die Überlassung des Tris-hydroxymethylphosphins und die Aufnahme des Massenspektrums gedankt.

[*] Unter Ar im abgeschmolzenen Röhrchen.