

712 (m), 513 (m), 466 (m), 446 (m). ^{19}F -NMR: $\delta_{\text{CF}_3} = 39,1$ ppm; Ausgangssubstanz (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 (1965).

[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.

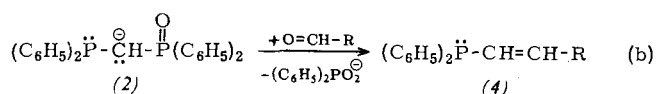
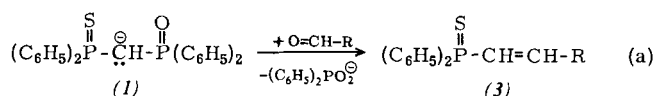
[5] Gemessen als 50-proz. Lösung in Cl_3CF als innerem Standard.

Darstellung α,β -ungesättigter Phosphine und Phosphinsulfide

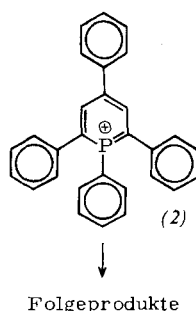
Von Dipl.-Chem. D. Gloyna und Dr. H. G. Henning

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 un-



gesättigten Phosphinsulfide (3), mit 5-proz. Wasserstoffperoxid in Aceton in die entsprechenden ungesättigten Phosphinoxide übergeführt werden.

R	(3)			(4)	
	Fp (°C)	nach Gl. (a) Ausb. (%)	nach Gl. (c) Ausb. (%)	Fp (°C)	nach Gl. (b) Ausb. (%)
Phenyl-	110	—	67,2	57–58	63,5
o-Anisyl-	125–126	75,7	70,9	58–59	59,4
Styryl-	139–140	63,6	58,7	90–91	64,2
Thiophen-2-yl	106–107	70,9	60,9	58–59	52,3
Pyridin-2-yl	129–130	73,8	80,4	82–83	69,2
Phenylen-1,4-bis-	282–283 (Zers.)	—	77,3	221–223 [*]	64,7

[*] Unter Ar im abgeschmolzenen Röhrchen.

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 mmol Methylen-bis(diphenylphosphin)-monoxid (2) und 20 mmol Kalium-tert.-butylat in 60 ml wasserfreiem Benzol wird unter Argon ca. 10 min zum Sieden erhitzt und anschließend mit einer Lösung von 10 mmol reinem Aldehyd (bei Dialdehyden 5 mmol) 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 Ansäuern 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.

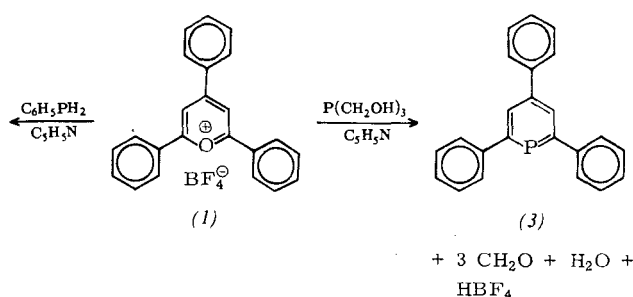
2,4,6-Triphenylphosphabenzol

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 erkalteten Reaktionslösung mit wenig Wasser in 24- bis 30-proz. Ausbeute aus. (Schwach gelbliche Nadeln, 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]. ^1H -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.

[3] H. Hellmann, J. Bader, H. Birkner u. O. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. 659, 49 (1962).

[4] Herrn Doz. Dr. E. Fluck, Heidelberg, danke ich für die Aufnahme des ^{31}P -NMR-Spektrums.

[5] K. Dimroth u. P. Hoffmann, Angew. Chem. 76, 433, 512 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 384 (1964); Chem. Ber. 99, 1325 (1966); siehe auch R. Allmann, Angew. Chem. 77, 134 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 150 (1965).

Sind Lösungen von Aluminiumbromid in Benzolkohlenwasserstoffen farbig?

Von Prof. Dr. H.-H. Perkampus und Dipl.-Chem. G. Orth

Abteilung für Molekülspektroskopie im Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule Braunschweig

In Gegenwart von Protonen bilden Aromaten mit Lewis-Säuren Proton-Additionskomplexe^[1], die für die Farbe der Lösungen verantwortlich sind. Aber auch bei Abwesenheit von Protonen sollen die π -Komplexe farbig sein. So ist z. B. nach Brown et al.^[2] der Komplex Benzol/ Al_2Br_6 fahlgelb und der Komplex Mesitylen/ Al_2Br_6 orange-gelb.

Wir fanden, daß bei Herstellung der Lösungen im Hochvakuum und bei extremer Trocknung der Lösungsmittel über Kalium und der Apparatur keine Farbe zu beobachten ist. Unterhalb 31000 cm^{-1} (oberhalb $323\text{ m}\mu$) ist die Extinktion der Lösungen von Al_2Br_6 in Benzolkohlenwasserstoffen gleich Null.

Ein Kriterium für den Wassergehalt des verwendeten Benzols ist die Leitfähigkeit, die für vollkommen wasserfreies Benzol $8 \times 10^{-15}\text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ beträgt (Widerstand $1,25 \times 10^{16}\text{ Ohm cm}$). Beim Lösen von Al_2Br_6 in Benzol steigt die Leitfähigkeit und zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit.

Ähnlich verhält sich die Dielektrizitätskonstante. Für reines, wasserfreies Benzol ist $\epsilon = 2,2832$ bei 20°C . Die Dielektrizitätskonstante einer Lösung von Al_2Br_6 in Benzol ist größer. Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante und Extinktion wurden stets an derselben Lösung gemessen, ohne daß das Hochvakuum unterbrochen wurde.

Lösungen von Al_2Br_6 in extrem wasserfreien Benzolkohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Mesitylen) sind also farblos. Bei allen Untersuchungen, bei denen eine Farbe beobachtet wurde, müssen daher Spuren von Feuchtigkeit zugegen gewesen sein. Da die Extinktionskoeffizienten der Proton-Additionskomplexe bei $\epsilon = 10000$ bis $30000\text{ mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$ liegen, genügen in der Tat Spuren von Wasser, um Farbigkeit der Lösungen hervorzurufen.

Eingegangen am 15. Juli 1966 [Z 296]

[1] H.-H. Perkampus u. E. Baumgarten, Angew. Chem. 76, 965 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 776 (1964).

[2] Sang Up Choi u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 88, 903 (1966).

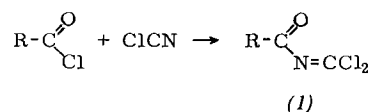
Neue Synthese von Acylisocyanid-dichloriden

Von Dr. D. Pawellek

Wissenschaftliches Laboratorium der A-Fabrik der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

Schwefeldichlorid reagiert mit Chlorcyan zu Chlorsulfonylisocyanid-dichlorid^[1]. Wir setzten Carbonsäurechloride mit Chlorcyan zu Acylisocyanid-dichloriden (1) um. Das neue Verfahren bietet den Vorteil bequem zugänglicher Ausgangsprodukte gegenüber der Chlorierung von Isonitrilen^[2], Isothiocyanaten^[3] und N-Acyldithiocarbaminsäureestern^[4].

Die Tabelle zeigt einige auf diesem Wege erhaltene Acylisocyanid-dichloride.



R	Kp (°C/Torr) Fp (°C)	Ausb. (%)	IR-Banden (cm^{-1})		
			—CO—N<	—N=C<	=CCl ₂
ClCH_2 [3]	80/20	60–70			
Cl_2CH [3]	82/14	70–80	1750	1650	925
Cl_3C [3]	85/18	70–80	1760	1650	925
$\text{ClCO}(\text{CH}_2)_2$	101–103	28	1765		905
C_6H_5 [3]	114/20	20–30	1775	1650	910

Zur Synthese von Chloracetylisocyanid-dichlorid wurden in einem emaillierten 0,7 l-Schüttelautoklav 152 ml Chloracetylchlorid vorgelegt und 300 ml Chlorcyan eingepreßt (Molverhältnis 1:3). Nach zweistündigem Erhitzen auf $50^\circ\text{C}/5\text{ atm}$ wurde der Autoklav entspannt und das nicht umgesetzte Chlorcyan in einer Kühlfalle kondensiert. Chloracetylisocyanid-dichlorid ließ sich durch fraktionierende Destillation des restlichen Reaktionsgemischs in 64-proz. Ausbeute gewinnen. Analog gelang die Synthese der anderen Acylisocyanid-dichloride (Tabelle) und auch von Methoxymethylisocyanid-dichlorid, Kp = $40^\circ\text{C}/25\text{ Torr}$, in 10-proz. Ausbeute aus Methyl-chlormethyl-äther und Chlorcyan.

Die Verbindungen zersetzen sich bereits beim Stehen unter Lichtausschluß, schneller beim Erhitzen, in Säurechlorid und (trimerisierendes) Chlorcyan. In den Reaktionsgemischen von Chlorcyan und Acetylchlorid oder Trichlormethansulfonylchlorid ließ sich IR-spektroskopisch das kurzzeitige Auftreten der Isocyanid-dichloride nachweisen.

Bei der Übertragung der Umsetzung auf andere Nitrile lieferte Chloracetylchlorid nur mit N-Cyan-morpholin unter obigen Bedingungen in 20-proz. Ausbeute das erwartete Produkt [N-(Chlor-morpholinomethylen)chloracetamid, Kp = $100\text{--}115^\circ\text{C}/15\text{ Torr}$, —CO—N<-Bande bei 1680 cm^{-1} , —N=C<-Bande bei 1590 cm^{-1}].

Eingegangen am 25. Juli 1966 [Z 302]

[1] R. G. R. Bacon, R. S. Irwin, J. M. Pollock u. A. D. E. Pullin, J. chem. Soc. (London) 1958, 764; von den Autoren fälschlich als $\text{ClS}-\text{CCl}=\text{NCl}$ gedeutet.

[2] J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 270, 267 (1892).

[3] B. Anders u. E. Kühle, DAS 1178422 (1964).

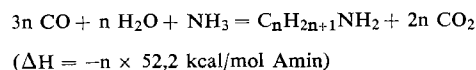
[4] I. B. Douglas u. T. B. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 60, 1486 (1938).

Aliphatische Amine aus Kohlenoxid, Wasserdampf und Ammoniak

Von Prof. Dr. H. Kölbl und Dr.-Ing. J. Trapper

Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin

Bei der katalytischen Umsetzung von CO mit H_2 unter NH_3 -Zusatz entstehen aliphatische Amine^[1]. Uns gelang nun eine verfahrenstechnisch einstufige Amin-Synthese, bei der an Stelle von Wasserstoff Wasserdampf eingesetzt wird:



Die Synthese wird (ähnlich der Reaktion ohne NH_3 -Zusatz^[2]) an einem festangeordneten reduzierten Eisenkatalysator^[*] in einem elektrisch beheizten Rohr von 15 mm lichter Weite und 60 cm Länge durchgeführt.

In der Formierungsperiode wird die Temperatur von 200°C in ca. 300 Std. auf 250°C gesteigert; danach läuft die Synthese wochenlang mit konstanten Umsätzen und Durchsätzen