

den Reaktionsbedingungen nicht stabil, wie das Verhalten von Sulfensäureamiden zeigte; es bilden sich Disulfid und Amin.

Es ist uns nicht gelungen, bei ähnlichen Verbindungen, z. B. Aminomalonester und α -Phenyl- α -dimethylaminoacetonitril, die Aminogruppe mit Schwefelwasserstoff abzutrennen. Versuche, mit Thiophenol oder Alkylthiolen die N-C-Bindung in (3) zu spalten, verliefen unübersichtlich.

Malondithioamid (4)

In eine Lösung von 10.9 g (1) in 40 ml Pyridin und 10 ml Eisessig wird bei 20–25 °C während 10 Std. Schwefelwasserstoff eingegast. Beim Kühlen fällt (4) aus; Ausbeute 11 g (82%), $F_p = 185\text{--}195^\circ\text{C}$ (Zers.) [212 °C (Zers.)^[6]].

Eingegangen am 5. Februar 1969 [Z 997]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[*] Dr. H. Eilingsfeld und Dr. M. Patsch
Farbenforschungslaboratorium
der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG
67 Ludwigshafen

- [1] L. Horner u. A. Mentrup, Liebigs Ann. Chem. 646, 49 (1961).
- [2] H. Emde, Liebigs Ann. Chem. 391, 88 (1912).
- [3] K. A. Jensen, H. R. Baccaro u. O. Burchardt, Acta chem. scand. 17, 163 (1963); W. Walter u. K. D. Bode, Angew. Chem. 78, 517 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 447 (1966).
- [4] Z. Arnold, Chem. and Ind. 1960, 1478.
- [5] W. J. le Noble, Tetrahedron Letters 1966, 727.
- [6] H. Lehr, W. Guex u. H. Erlenmeyer, Helv. chim. Acta 27, 971 (1944).

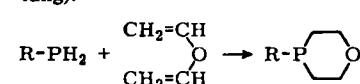
Perhydro-1,4-oxaphosphorine

Von P. Tavs [*]

Herrn Professor B. Timm zum 60. Geburtstag gewidmet

Bis heute sind nur wenige cyclische Phosphine, die neben Phosphor ein nicht direkt an Phosphor gebundenes Heteroatom enthalten, bekannt geworden^[1–3]. Im folgenden wird über die Herstellung von Perhydro-1,4-oxaphosphorinen^[3], den P-Analoga des Morpholins, berichtet.

Bestrahlte man eine ca. 3-proz. ätherische Lösung einer äquimolaren Mischung aus Alkylphosphenen RPH_2 und Divinyläther mit UV-Licht^[4], so erhält man in 20–40 Std. die heterocyclischen tert. Phosphine (1)–(4) (destillative Aufarbeitung).



R	Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)	^{31}P chem. Ver- schiebung (ppm) [5]
(1)	n-C ₈ H ₁₇	109–110/0.5	+52
(2)	n-C ₁₂ H ₂₅	155–157/0.5	+52
(3)	n-C ₁₄ H ₂₉	150–152/0.1	—
(4)	n-C ₁₈ H ₃₇	211–212/0.5	—
(5)	H	45–48/16	+79 $(J_{\text{P}-\text{H}} = 185 \text{ Hz})$

Ihre Struktur ergibt sich aus der $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ -Absorption im 60-MHz-NMR-Spektrum^[6] ($\tau = 6.1\text{--}6.5$) und der Abwesenheit einer P-H-Absorption im IR-Spektrum (2300 cm⁻¹). (1)–(4) reagieren rasch und quantitativ mit Methylbromid in Äther bei 0 °C [Quartärsalz von (1), $F_p = 97$ bis 98 °C; von (2), $F_p = 139\text{--}140^\circ\text{C}$] und mit Schwefel in siedendem Benzol [Sulfid von (1), $F_p = 35\text{--}36^\circ\text{C}$ aus Pentan; von (2), $F_p = 31\text{--}32^\circ\text{C}$ aus Methanol].

Bei der Reaktion von einem mol Phosphorwasserstoff mit einem mol Divinyläther in 500 ml Pentan unter Zusatz von 0.05 mol Azoisobutyronitril^[4] im Autoklaven bei 78–80 °C, Reaktionszeit 12 Std., entsteht der Grundkörper (5), P-H-Absorption 2250 cm⁻¹, Molekulargewicht (massenspektr.)

104. Im 220-MHz-NMR-Spektrum ist die Absorption der äquatorialen und der axialen Ringprotonen von (5) in vier Multipletts aufgelöst: $\tau = 6.0, 6.8 (\text{O}-\text{CH}_2-)$ und $\tau = 8.0, 8.5 (\text{P}-\text{CH}_2-)$ ^[7]. Die P-H-Absorption erscheint bei $\tau = 6.85$ ($J_{\text{P}-\text{H}} = 185 \text{ Hz}$, weitere Aufspaltung in Triplets). Neben (5) entsteht in 10-proz. Ausbeute β,β' -Diphosphinodiäthyläther, $K_p = 83\text{--}85^\circ\text{C}/0.5 \text{ Torr}$, P-H-Absorption 2290 cm⁻¹. Im Präzisionsmassenspektrum dieser Verbindung tritt als Fragment höchster Masse $C_4\text{H}_1\text{OP}_2^+ = (\text{M}-\text{H})$ auf. Das 220-MHz-NMR-Spektrum zeigt zwei Multipletts bei $\tau = 6.85 (\text{O}-\text{CH}_2)$ und $\tau = 8.5 (\text{P}-\text{CH}_2)$ sowie die P-H-Absorption bei $\tau = 7.5$ ($J_{\text{P}-\text{H}} = 193 \text{ Hz}$, weitere Aufspaltung in Triplets).

Durch Bestrahen mit UV-Licht entsteht aus (5) und überschüssigem 1-Octen in ätherischer Lösung in 68-proz. Ausbeute 4-Octyl-perhydro-1,4-oxaphosphorin (1).

Eingegangen am 5. Februar 1969,
in veränderter Form am 18. März 1969 [Z 1000]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht.

[*] Dr. P. Tavs
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG
67 Ludwigshafen

- [1] Perhydro-1,3,5-dioxaphosphorin s. S. A. Buckler u. V. P. Wystrach, J. Amer. chem. Soc. 80, 6454 (1958).
- [2] 1,3-Azaphospholidine s. K. Issleib, H. Oehme, R. Kummel u. E. Leißring, Chem. Ber. 101, 3619 (1968); K. Issleib u. H. Oehme, Tetrahedron Letters 1967, 1489.
- [3] 4-Phenyl-perhydro-1,4-oxaphosphorin s. H. Lecoq, Bull Soc. chim. Belgique 42, 200 (1933).
- [4] Anlagerung von P-H an Olefine s. Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart 1963, 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 25.
- [5] 85-proz. H_3PO_4 als interner Standard. Prof. E. Fluck danke ich für Aufnahme und Diskussion der Spektren.
- [6] Alle NMR-Spektren in C_6D_6 mit TMS als internem Standard; (5) wurde in Deuteriotoluol gemessen. Dr. W. Brügel und Dr. C. Witte danke ich für Aufnahme und Diskussion der 220- und 60-MHz-Spektren.
- [7] Die $-\text{OCH}_2-$ und $\text{P}-\text{CH}_2$ -Multipletts koaleszieren beim Erwärmen auf 90 °C.

Neuartige Pigmentfarbstoffe aus Dichlormaleimidinen

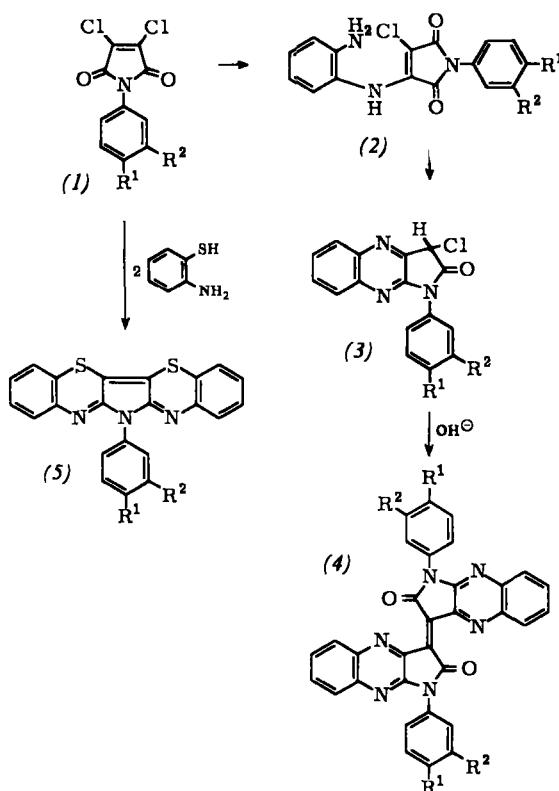
Von P. Dimroth und F. Reicheneder [*]

Herrn Professor B. Timm zum 60. Geburtstag gewidmet

Wir haben die neuartigen Farbsysteme 1,1'-Diphenyl-2,2',3,3'-tetrahydro(3,3'-bipyrrrol[2,3-b]chinolin)-2,2'-dion (4) und 7-Phenylbenzothiazino[2',3':3,2]pyrrolo[4,5-b]benzothiazin (5) durch Umsetzung von Dichlormaleimidinen mit o-Phenyldiaminen bzw. o-Aminoäthiolen erhalten. Beide Verbindungsklassen sind intensiv farbig und zeigen Pigmentcharakter.

Das z. B. beim Erwärmen der Komponenten in Glykolmonomethyläther zu erwartende^[1] Umsetzungsprodukt (2) aus N-Phenyldichlormaleimid (1) und o-Phenyldiamin cyclisiert bereits beim Umkristallisieren (z. B. aus DMF) in sehr guten Ausbeuten unter Wasseraustritt zum Chinolin-Derivat (3). (3) wird beim Erhitzen mit Basen wie alkoholischer Lauge, Aminen oder Magnesiumoxid unter HCl-Eliminierung zum isoindigoïden Farbstoff (4) kondensiert. Die Reaktion verläuft auch bei Verwendung substituierter Verbindungen (1) und (2). Die erhaltenen Derivate von (4) ($R^1 = R^2 = \text{H}$, rotviolett; $R^1 = \text{Cl}$, $R^2 = \text{H}$, bordo; $R^1 = \text{OCH}_3$, $R^2 = \text{H}$, violett) haben Pigmentcharakter (Unlöslichkeit, Thermostabilität, Wettgerechtigkeit, Farbstärke); sie eignen sich z. B. zum Färben von Lacken, PVC, Polystyrol, Polyamid und Polyolefinen.

Setzt man o-Mercaptoanilin anstelle von o-Phenyldiamin mit N-Phenyldichlormaleimid um (z. B. 6 Std. Rückflußkochen in Eisessig, umkristallisieren aus N-Methylpyrrolidon), so entsteht in sehr guten Ausbeuten der Polycyclus (5a), eine intensiv brillant orangefarbige Verbindung. Diese Reaktion kann mit beliebig substituierten Dichlormaleimidinen



(5)	R ¹	R ²	Farbe	Geeignet z. B. zum Färben von
(a)	H	H	orange	Styrol, Hart-PVC, Druck-pasten
(b)	Cl	C ₆ H ₅ -NH-CO	gelb	Styrol, Hart-PVC, Druck-pasten
(c)	Cl	p-C ₆ H ₅ -NH-CO-C ₆ H ₄ -NH-CO	gelb	Lack, PVC, Thermo-plasten
(d)	p-C ₆ H ₅ -NH-CO-C ₆ H ₄ -NH-CO	Cl	orange	Lack, PVC, Thermo-plasten

und *o*-Aminoarenthiolen durchgeführt werden und liefert so eine neue Klasse von gelben bis roten Pigmenten. Rote Pigmente erhält man insbesondere durch Anellierung des Mercaptoanilins – etwa durch Verwendung von 2-Amino-1-thionaphthal – oder mit Derivaten des *N*-Aminodichlormaleimids (z. B. *N*-Benzoylaminodichlormaleimid). Gelbe Pigmente entstehen insbesondere aus Imiden, die im Arylrest Elektronendonoren enthalten (z. B. Chlor, *N*-Chloramide).

Eingegangen am 5. Februar 1969, ergänzt am 18. Juni 1969 [Z 18]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[*] Dr. P. Dimroth und Dr. F. Reicheneder
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG
67 Ludwigshafen

[1] L. Anschütz u. Beavis, Liebigs Ann. Chem. 295, 36 (1897).

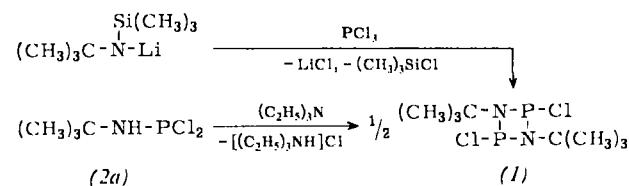
1,3-Di(tert.-butyl)-2,4-dichlor-diazadiphosphetidin

Von O. J. Scherer und P. Klusmann [*]

Viergliedrige Phosphor(III)-Stickstoff-Ringverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung (RNPCl)₂ (als Beispiele wurden beschrieben: R = C₆H₅^[1] und CH₃^[2]) sind nach neueren Untersuchungen^[3,4] umstritten.

Wir konnten jetzt 1,3-Di(tert.-butyl)-2,4-dichlor-diazadiphosphetidin (1) nach zwei verschiedenen Methoden darstellen:

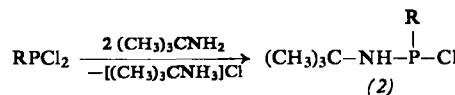
1. durch Umsetzung von Lithium-tert.-butyl-trimethylsilylamid mit Phosphortrichlorid,
2. aus *N*-tert.-Butylamino-dichlorphosphin (2a) durch HCl-Abspaltung (Ausb. 60%).



Die farblos kristallisierende Verbindung (1), Fp = 42–44 °C (Kp = 90–93 °C/0.1 Torr), ist in Äther, Benzol und CCl₄ gut löslich. Im ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz) beobachtet man für die (CH₃)₃C-Gruppe ein 1:2:1-Triplett (J³¹PNCCCH = 1.0 Hz). Eine auch diesem Befund entsprechende Alternativverbindung (CH₃)₃CN(PCl₂)₂ konnte durch die Elementaranalyse (z. B. Cl ber.: 25.8%, gef.: 25.1%) eindeutig ausgeschlossen werden.

Substitutionsversuche an (1) mit Dimethylamin oder Methyl-lithium erbrachten bisher nur komplizierte Substanzgemische.

N-Alkylamino-dihalogenphosphine RNHPX₂^[5,6] und -alkylhalogenphosphine RNHPRX^[7]. Verbindungen des Typs (2), sind wenig untersuchte, bei Raumtemperatur meist nicht sonderlich beständige Verbindungen. Tropft man unter Kühlung tert.-Butylamin zu PCl₃ oder R₂PCl₂ (beide Komponenten mit Äther verdünnt), so entstehen mit unterschiedlicher Ausbeute thermisch recht stabile *N*-tert.-Butylamino-chlorphosphine (2), die durch Destillation gereinigt werden können und in Benzol und Äther gut löslich sind.



(2a): R = Cl; Ausb. 30% (daneben werden ca. 20% (1) gebildet); Kp = 53–58 °C/6 Torr, Fp = –40 bis –38 °C; J³¹PNCCCH = 2.2 Hz.

(2b): R = CH₃; Ausb. 40%; Kp = 48–52 °C/5 Torr; J³¹PNCCCH = 1.3, J³¹PCH = 11.0 Hz.

(2c): R = (CH₃)₃C; Ausb. 80%; Kp = 35–36 °C/0.1 Torr; J³¹PNCCCH = 1.0, J³¹PCH = 13.3 Hz.

Im Gegensatz zu (2a) bilden (2b) und (2c) beim Zusatz von Basen keine Diazadiphosphetidin-Derivate.

Darstellung von (1)

Zu 10.0 g (73 mmol) PCl₃ in 100 ml Äther werden bei Raumtemperatur unter Rühren 73 mmol (CH₃)₃C[(CH₃)₃Si]NLi (aus 10.6 g (73 mmol) (CH₃)₃CNHSi(CH₃)₃ und 33.0 ml (73 mmol) n-C₄H₉Li/Hexan-Lösung) in 50 ml Äther langsam getropft. Nach Beendigung der exothermen Reaktion filtriert man über eine G 3-Fritte, engt das Filtrat im Wasserstrahl-Vakuum ein und erwärmt den Rückstand bis zur vollständigen (CH₃)₃SiCl-Abspaltung auf 130 °C. Fraktionierende Destillation bei vermindertem Druck ergibt 7.5 g (75 %) reines (1).

Eingegangen am 1. Juli, in veränderter Form am 8. Juli 1969 [Z 47]

[*] Doz. Dr. O. J. Scherer und Dipl.-Chem. P. Klusmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] A. Michaelis u. G. Schroeter, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 490 (1894).

[2] E. W. Abel, D. A. Armitage u. G. R. Willey, J. chem. Soc. (London) 1965, 57.

[3] S. Goldschmidt u. H. L. Krauß, Liebigs Ann. Chem. 595, 193 (1955).

[4] R. Jefferson, J. F. Nixon u. T. M. Painter, Chem. Commun. 1969, 622.