

- [74] C. V. McDaniel u. P. K. Maher: Molecular Sieves. Society of the Chemical Industry, London 1968, S. 186.
- [75] G. T. Kerr, J. Catal. 15, 200 (1969).
- [76] R. Aiello u. R. M. Barrer, J. Chem. Soc. A 1970, 1470.
- [77] G. T. Kerr, Science 140, 1412 (1963).
- [78] T. E. Whyte, Jr., E. L. Wu, G. T. Kerr u. P. B. Venuto, J. Catal. 20, 88 (1971).
- [79] C. J. Plank, E. J. Rosinski u. M. K. Rubin, DOS 2049755 (1971), Mobil Oil Corp.
- [80] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr u. E. J. Rosinski, US-Pat. 3308069 (1967).
- [81] R. J. Argauer u. G. R. Landolt, US-Pat. 3702886 (1972).
- [82] W. Sieber u. W. M. Meier, Helv. Chim. Acta 57, 1533 (1974).
- [83] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bulitude u. W. M. Meier, J. Chem. Soc. 1959, 195.
- [84] M. H. Hey u. F. A. Bannister, Mineral. Mag. 23, 243 (1932).
- [85] P. G. Harris u. G. W. Brindley, Am. Mineral. 39, 819 (1954).
- [86] D. B. Broughton u. A. G. Lickus, Petr. Refiner 40, 173 (1961).
- [87] D. B. Broughton, Chem. Eng. Prog. 64, 60 (1968).
- [88] W. F. Awery u. M. N. Y. Lee, Oil Gas J. 60, 121 (1962).
- [89] G. J. Griesmer et al., Hydrocarbon Process 44, 147 (1965).
- [90] W. R. Franz et al., Petr. Refiner 38, 125 (1959).
- [91] D. E. Cooper et al., Chem. Eng. Prog. 62, 69 (1966).
- [92] R. M. Barrer u. B. Coughtan: Molecular Sieves. Society of the Chemical Industry, London 1968, S. 233.
- [93] R. Mitchell, DAS 1218998 (1954), Union Carbide Corp.
- [94] S. P. Zhdanov, A. V. Kiselev, N. N. Novikova u. Yu. A. Eltekov, Russ. J. Phys. Chem. 39, 729 (1965).
- [95] A. V. Kiselev, W. N. Semenova u. Yu. A. Eltekov, Kinet. Katal. 8, 1937 (1967).
- [96] G. E. Hales, Chem. Eng. Prog. 67, 49 (1971).
- [97] E. Rabinowitsch, Z. Phys. Chem. B 16, 43 (1932).
- [98] A. Tiselius u. S. Broholt, Z. Phys. Chem. A 168, 249 (1934).
- [99] E. Ruhl, Chem.-Ing.-Tech. 43, 870 (1971).
- [100] D. B. Broughton et al., Chem. Eng. Prog. 66, 70 (1970).
- [101] R. S. Atkins, Hydrocarbon Process 49, 132 (1970).
- [102] F. Bayer u. J. F. Mahler, Chem. Eng. 77, 54 (1970).
- [103] J. C. Davis, Chem. Eng. 79, 88 (1972).
- [104] W. C. Miller, Chem. Eng. 80, 62 (1973).
- [105] G. Heinze u. G. Ulisch, DAS 1944912 (1971), Bayer AG.
- [106] H. Gruber u. H. Weber, DAS 1928129 (1969), Bayer AG.
- [107] P. B. Venuto u. R. S. Landis, Adv. Catal. 18, 259 (1968).
- [108] Kh. M. Minachev u. Ya. I. Isakov, Adv. Chem. Ser. 121, 451 (1973).
- [109] M. Selenina, Z. Anorg. Allg. Chem. 387, 179 (1972).
- [110] V. Penchev, N. Davidova, V. Kanazirev, H. Mincher u. Y. Neinska, Adv. Chem. Ser. 121, 461 (1973).
- [111] F. Figueras, R. Gomez u. M. Primet, Adv. Chem. Ser. 121, 480 (1973).
- [112] S. D. Burd u. J. Marink, Oil Gas J. 70, 52 (1972).
- [113] N. Y. Chen, J. Mazink, A. B. Schwartz u. P. B. Weisz, Petrol. Interam. 27, 42 (1969).
- [114] J. A. Rabo, C. L. Angell, P. H. Kasai u. V. Shomaker, Discuss. Faraday Soc. 41, 328 (1966).
- [115] J. A. Rabo, P. E. Pickert, D. N. Stamires u. J. E. Boyle, Actes 2nd Congr. Intern. Catalyse, Paris 1960, Editions Technip, Paris 1961, Vol. 2, S. 2055.
- [116] P. B. Weisz u. J. N. Miale, J. Catal. 4, 527 (1965).
- [117] J. B. Uytterhoeven, L. G. Christner u. W. K. Hall, J. Phys. Chem. 69, 2117 (1965).
- [118] P. B. Venuto, E. L. Wu u. J. Cattanach: Molecular Sieves. Society of the Chemical Industry, London 1968, S. 117.
- [119] C. J. Plank, E. J. Rosinski u. W. P. Hawthorne, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 3, 165 (1964).
- [120] R. L. Miller, Chem. Eng. 79, 60 (1972).
- [121] A. Becher, H. Blume, E. Grasshoff, E. Onderka, J. Welker, W. Weiss, D. Sachse u. H. Klotsche, Chem. Technol. 23, 666 (1971).
- [122] A. W. Agfonov, Chem. Technol. 26, 9 (1974).
- [123] J. A. Rabo, P. E. Pickert u. R. L. Mays, Ind. Eng. Chem. 53, 733 (1961).
- [124] H. W. Kouwenhoven, Adv. Chem. Ser. 121, 529 (1973).
- [125] R. L. Mays, P. E. Pickert, A. P. Bolton u. M. A. Lanewala, Oil Gas J. 63, 91 (1965).
- [126] P. B. Venuto, L. A. Hamilton, P. S. Landis u. J. J. Wise, J. Catal. 5, 81 (1966).
- [127] Kh. M. Minachev, Ya. I. Isakov u. V. I. Garanin, Dokl. Akad. Nauk SSSR 165, 831 (1965).
- [128] Kh. M. Minachev, Ya. I. Isakov u. V. I. Garanin, Neftekhimiya 6, 63 (1966).
- [129] V. J. Frilette u. P. B. Weisz, US-Pat. 3140322 (1964), Mobil Oil Corp.
- [130] R. N. Shreve: Greensand Bibliography to 1930. US Bur. Mines Bull. 1930, 328.
- [131] H. Weber u. E. Podschus, DAS 1094239 (1958), Bayer AG.
- [132] H. Weber, DAS 1095259 (1957), Bayer AG.
- [133] L. A. Bray u. H. T. Fullam, Adv. Chem. Ser. 101, 450 (1971).
- [134] M. J. Schwuger, H. Smolka u. H. Rostek, DOS 2412837 (1974), Henkel & Cie.
- [135] P. Berth, G. Jakobi, E. Schmalz, M. J. Schwuger u. C. H. Krauch, Angew. Chem. 87, 115 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 94 (1975).

ZUSCHRIFTEN

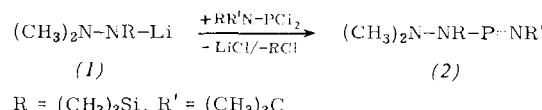
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

1-tert.-Butyl-3-trimethylsilyl-4,4-dimethyl-2-phospha-1-tetrazen

Von Otto J. Scherer und Walter Gläßel^[*]

Herrn Professor Fritz Seel zum 60. Geburtstag gewidmet

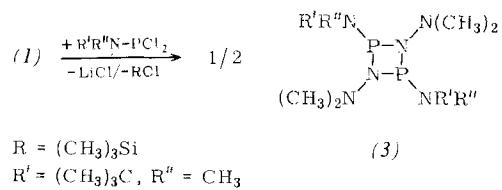
Wird in Tetrazen-Derivaten^[11] formal eines der beiden Iminstickstoffatome durch ein Phosphoratom ersetzt, so erhält man Phosphatetrazene. Wir haben die erste Verbindung dieses Typs synthetisiert:



Gegen die Bildung des zum 2-Phospha-1-tetrazen (2) isomeren 2-Phospha-2-tetrazens (CH₃)₂N—N=P—NR' spricht:

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer und Dipl.-Chem. W. Gläßel
Fachbereich Chemie der Universität
675 Kaiserslautern, Postfach 3049

1. Die $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten des isolierten Produkts liegen in der bei den „Phosphatriazenen“ $\text{RR}'\text{N}-\text{P}=\text{NR}''$ ($\text{R}=(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $\text{R}'=\text{R}''=(\text{CH}_3)_3\text{C}^{[2a]}$; $\text{R}=\text{R}'=(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $\text{R}''=(\text{CH}_3)_3\text{C}^{[2b]}$) gefundenen Größenordnung. – 2. Die gezielten Versuche, das Phospha-2-tetrazen ($(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}=\text{P}-\text{NR}'\text{R}''$) darzustellen, führten zu einem $(\text{PN})_2$ -Vierring^[3]:



(2): destillierbare, grüngelbe Flüssigkeit, unter Luftauschluß bei Raumtemperatur wochenlang unzersetzt haltbar. In Lösung kann die Verbindung sogar einige Stunden (ca. 10 h) der Luft (offenes NMR-Rohr) ohne wesentliche Veränderung ausgesetzt werden. $^1\text{H-NMR}$ -Messungen in Toluol ergaben bis -70°C keine Änderung des Spektrums; ein durch Wanderung der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe bedingtes Phosphatetrazen-Isomerengleichgewicht ist daher kaum wahrscheinlich^[4]. $^{31}\text{P-NMR}$ (20proz. Lösung in C_6H_6 , 85% H_3PO_4 ext.): $\delta = -321$ ppm.

(3): farblose Kristalle, $\text{Fp}=65-67^\circ\text{C}$ ($\text{Kp}=83-85^\circ\text{C}/0.01$ Torr; Ausbeute 25%), gut löslich in aprotischen organischen Lösungsmitteln. $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -79.2$ ppm. Die NMR-Befunde weisen darauf hin, daß die Verbindung ausschließlich in einer Isomerenform (*cis*- oder *trans*-) vorliegt.

Arbeitsvorschrift:

29.06 g (200 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{CNHSi}(\text{CH}_3)_3$ in 100 ml Diäthyläther werden mit 124 ml (200 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung metalliert. Diese Lösung tropft man unter Eiskühlung zu 26.1 g (190 mmol) PCl_3 in 300 ml Äther, röhrt 1 h bei Raumtemperatur und kühlt auf -78°C . Hierzu tropft man 200 mmol $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NLi}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ [erhältlich durch Metallierung von $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] in 100 ml Äther, röhrt das Gemisch 12 h weiter, engt im Wasserstrahlvakuum ein, nimmt mit 50 ml Pentan auf und filtriert über eine G3-Fritte. Fraktionsierende Destillation (Vigreux-Kolonne) ergibt 9.41 g (21 %, bezogen auf PCl_3) (2). $\text{Kp}=44-45^\circ\text{C}/0.01$ Torr.

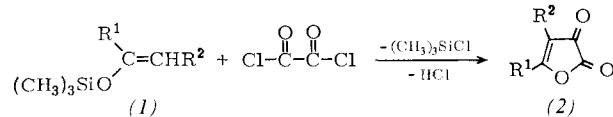
Eingegangen am 12. Juni 1975 [Z 270]

- [1] Man kennt sowohl 1- als auch 2-Tetrazene. Alkylderivate liegen jedoch unseres Wissens nur als 2-Tetrazene vor; vgl. N. Wiberg u. W. Uhlenbrock, Chem. Ber. 105, 63 (1972).
- [2] a) O. J. Scherer u. N. Kuhn, Angew. Chem. 86, 899 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 811 (1974); zit. Lit.; b) J. Organometal. Chem. 82, C3 (1974).
- [3] Das Produkt (3) könnte sich auch aus der nicht destillierbaren Vorstufe $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NR}-\text{PCl}-\text{NR}'\text{R}''$ durch intermolekulare RCl-Abspaltung bilden. Die Annahme eines intermedier entstehenden Phospha-2-tetrazen wird jedoch dadurch erhärtet, daß es inzwischen gelang, das Phosphatriazen $\text{R}_2\text{N}-\text{P}=\text{NR}''$ ($\text{R}=\text{i-C}_3\text{H}_7$, $\text{R}'=(\text{CH}_3)_3\text{C}$) quantitativ in das Vierring-Dimer zu überführen: O. J. Scherer u. W. Gläsel, noch unveröffentlicht.
- [4] Gegen einen selbst bei -70°C noch zu schnell ablaufenden Platzwechsel der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe spricht die Erfahrung mit verwandten Amin/Imin-Systemen [2a]. Das Phospha-2-tetrazen, das als *cis*- oder *trans*-Isomer vorliegen könnte, müßte bis -70°C ausschließlich in einer der beiden Formen existieren. Bei (2) wird durch die tert.-Butylgruppe am Iminstickstoff entweder dessen Inversionsbarriere drastisch erniedrigt [5a], oder die beiden Isomere unterscheiden sich bis -70°C nicht in der chemischen Verschiebung ihrer Protonensignale [5b].
- [5] a) Vgl. Untersuchungen an Guanidinen: H. Kessler u. D. Leibfritz, Tetrahedron 26, 1805 (1970); b) vgl. *N-tert*-Butylaziridine: F. A. L. Anet u. J. M. Osyang, J. Am. Chem. Soc. 89, 352 (1967); S. J. Brois, ibid. 89, 4242 (1967).

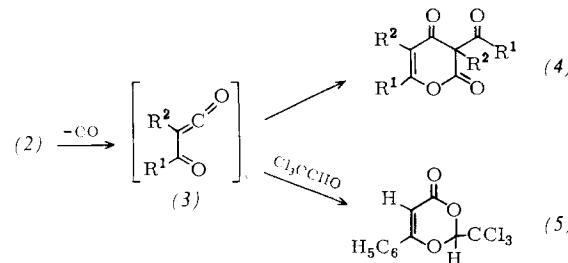
Synthese und thermische Decarbonylierung von 2,3-Furandionen^[1]

Von Shinji Murai, Kiichi Hasegawa und Noboru Sonoda^[*]

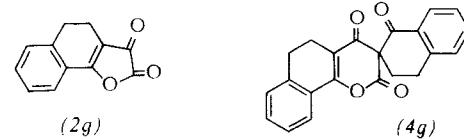
Wir berichten über die erste allgemeine Methode zur Synthese der 2,3-Furandione (2) – topologischen Isomeren von Maleinsäureanhydrid – und ihre thermische Zersetzung über α -Oxoketene (3) zu 3*H*-Pyran-2,4-dionen (4) (Tabelle 1). Bis her waren nur drei Verbindungen vom Typ (2) bekannt^[2].



Die Synthese von (2) (Tabelle 1) gelingt durch Zusatz von Oxalychlorid zu einer Lösung der Alkenyloxysilane (1)^[3] in wasserfreiem Äther bei Raumtemperatur. Die in guter Ausbeute entstehenden Furandione (2) sind gelb, ihre stärkste UV-Absorption liegt bei 354–392 nm ($\epsilon=10000-19000$) in Acetonitril. Ferner weisen sie drei intensive IR-Banden bei 1832–1851 (Lactoncarbonyl), 1743–1713 (Enon) und 1613–1588 cm^{-1} (Enon) auf. Interessanterweise zeigt das Massenspektrum aller 2,3-Furandione die Basis-Massenlinie bei $m/e=[\text{M}-28]^+$, d. h. aus dem Molekül-Ion wird hauptsächlich Kohlenmonoxid abgespalten.



Die leichte Decarbonylierung zeigt sich auch bei der thermischen Zersetzung von (2). Beim halbstündigen Erhitzen von festem (2) über den Schmelzpunkt entstehen unter glatter Kohlenmonoxid-Abspaltung die Pyrandione (4) in hohen Ausbeuten. Die IR-Daten (Tabelle 1) lassen erkennen, daß die Verbindungen (4) mit $\text{R}^2=\text{H}$ praktisch vollständig enolisiert sind, also als 4-Hydroxy-2-pyrone vorliegen. Die cheletrope Fragmentierung von (2) ergibt neben Kohlenmonoxid ein α -Oxoketen (3), das unter $[4\pi+2\pi]$ -Cyclodimerisierung zu den Pyrandionen (4) reagiert. Aus (2a) wurde eine solche Zwischenstufe mit Chloral als 1,3-Dioxin-4-on (5) abgefangen^[5, 6].



5-Phenyl-2,3-furandion (2a)

Zu einer Lösung von 9.6 g (50 mmol) α -Trimethylsiloxystyrol (1a)^[3] in 50 ml wasserfreiem Äther wurden bei 25°C unter Röhren innerhalb einer Stunde 3.2 g (25 mmol) Oxalychlorid gegeben. Nach 5 h wurde die Reaktionsmischung mitsamt dem ausgefallenen gelben (2a) im Vakuum eingeengt. (2a)

[*] Dr. S. Murai, K. Hasegawa und Prof. Dr. N. Sonoda
 Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering,
 Osaka University, Suita, Osaka 565 (Japan)