

Bei (3), (4) und (5) treten Lösungsschwierigkeiten auf. Man kann sie umgehen, indem man ein ternäres Gemisch von Dioxan/Methanol/Wasser als Reaktionsmedium und $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}^{\text{III}}\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ als Ausgangsprodukt verwendet. Die betr. Verbindungen konnten durch längeres intensives Rühren bei Zimmertemperatur und anschließendes Eindampfen im Vakuum erhalten werden. Sie sind tief braunrot bis schwarz. Sie lösen sich in organischen Solventien wie Benzol, Tetrahydrofuran, CCl_4 und teilweise in n-Hexan intensiv schwarzrot. An der Luft erhitzen sich einige der Verbindungen spontan. Mit zunehmender Größe des organischen Liganden wächst die Neigung dabei zu verteern.

Alle Operationen müssen unter höchstgereinigtem Stickstoff vorgenommen werden. Die Lösungsmitteln sind sorgfältig von Spuren von gelöstem Sauerstoff zu befreien. Eine ausführliche Beschreibung der Darstellung mit den Resultaten von optischen und magnetischen Untersuchungen wird demnächst folgen.

Eingegangen am 7. Dezember 1962 [Z 410]

[1] Molybdän(III)-trisacetylacetonat ist, wie uns soeben bekannt wurde, auch von M. L. Larson u. F. W. Moore (J. inorg. Chem. 1, 856 (1962) dargestellt worden.

Nitridhalogenide des Bariums

Von Prof. Dr. P. Ehrlich, Dr. Ernst Koch und Dipl.-Chem. V. Ullrich

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen

In Fortführung einer früheren Arbeit [1] über die Nitridchloride der Erdalkalimetalle, in der der Existenznachweis der Verbindungen Ca_2NCl und Ba_2NCl erbracht worden ist, wurden die Systeme $\text{Ba}_3\text{N}_2/\text{BaBr}_2$ und $\text{Ba}_3\text{N}_2/\text{BaJ}_2$ untersucht. Bei Schmelzversuchen von BaBr_2 und Ba-Metall im Molverhältnis 1:3 in Gegenwart von Stickstoff wurde ein schwarzglänzendes Produkt erhalten, das als die bisher unbekannte Verbindung Ba_2NBr charakterisiert werden konnte. Im Zustandsdiagramm des Systems $\text{Ba}_3\text{N}_2/\text{BaBr}_2$ zeichnet sie sich durch ein Schmelzpunktsmaximum bei 920°C aus. Die beiden Eutektika liegen bei 19 Mol% Ba_3N_2 und 610°C bzw. bei 87 Mol% Ba_3N_2 und 828°C .

Im Zustandsdiagramm des Systems $\text{Ba}_3\text{N}_2/\text{BaJ}_2$ existiert nur ein Schmelzpunktsmaximum bei 10 Mol% Ba_3N_2 und 810°C mit den zugehörigen Eutektika bei 2 Mol% Ba_3N_2 und 692°C bzw. bei 20 Mol% Ba_3N_2 und 660°C . Ein Produkt mit 10 Mol% Ba_3N_2 kristallisiert in hellgelben, verfilzten feinen Nadeln, besitzt eigene Röntgeninterferenzen und ist damit als Verbindung durch die Formel Ba_6NJ_9 zu beschreiben. Ba_2NBr und Ba_6NJ_9 verwittern bereits an Luft.

Eingegangen am 7. Dezember 1962 [Z 407]

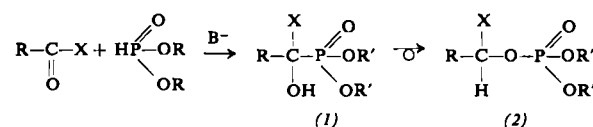
[1] P. Ehrlich u. W. Deißmann, Angew. Chem. 70, 656 (1958).

Synthese aromatisch oder heterocyclisch substituierter Alkene aus Ketonen

Von Dr. U. Hasserodt und Prof. Dr. F. Korte

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

Die basenkatalysierte Anlagerung von Dialkylphosphiten an Ketone liefert im allgem. α -Hydroxyphosphonsäuredialkylester (1) [1]. In gewissen Fällen ($\text{X} = \text{CCl}_3$, $\text{CO}-\text{CH}_3$) [2]



wurden jedoch die durch Umlagerung entstandenen Phosphorsäureester (2) oder deren Folgeprodukte ($\text{X} = \text{CCl}_3$), die Enolphosphate, isoliert.

Wir fanden nun, daß die α -Hydroxyphosphonat-Phosphat-Umlagerung in Gegenwart katalytischer Mengen Basen auch stattfindet, wenn X ein aromatischer Rest ist. Die entstandenen Phosphorsäureester sind jedoch nur schwer zu fassen, wenn R C—H-Bindungen in α -Stellung zur C=O-Gruppe enthält. Sie sind dann äußerst unbeständig und spalten bei Zimmertemperatur langsam, bei der Destillation unter vermindertem Druck beträchtliche Mengen Dialkylphosphat unter Bildung des zugehörigen Olefins ab. Bei der im folgenden gegebenen Arbeitsvorschrift werden nur die Olefine isoliert:

Äquimolare Mengen p-Chloracetophenon und Diäthylphosphit werden mit 3–10 Mol% NaNH_2 versetzt, wobei darauf geachtet werden muß, daß die Temperatur 50°C nicht überschreitet. Der Kolbeninhalt verfestigt sich unter Bildung des α -Hydroxyphosphonats (1); $\text{Fp} = 113^\circ\text{C}$. Es wird dann 90 min auf 140°C gehalten. Während dieser Zeit sinkt der pH-Wert auf etwa 3. Nach Lösen in Wasser wird mehrmals mit Cyclohexan extrahiert und durch Destillation der organischen Phasen gaschromatographisch einheitliches p-Cl-Styrol in 60% Ausbeute erhalten.

Auf die gleiche Weise wurden aus Acetophenon Styrol (71%), aus p-Bromacetophenon p-Br-Styrol (60%), aus 2-Acetylthiophen 2-Vinylthiophen (56%) und aus Benzyl-phenylketon Stilben (81%) erhalten.

Eingegangen am 11. Dezember 1962 [Z 408]

[1] V. S. Abramov, Zhur. Obschei Khim. 22, 647 (1952), C. A. 47, 5351 (1953).

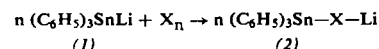
[2] W. Lorenz, A. Henglein u. G. Schrader, J. Amer. chem. Soc. 77, 2554 (1955); S. J. Fitch u. K. Moedritzer, ibid. 84, 1876 (1962); L. A. R. Hall, C. E. Stephens u. J. J. Drysdale, ibid. 79, 1768 (1957); V. A. Kukhtin, V. S. Abramov u. K. M. Orekhova, Proc. Acad. Sci. USSR 128, 903 (1959).

Abbau von Schwefel, Selen und Tellur mit Lithium-triphenylstannan

Von Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. K. F. Thom und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/L.

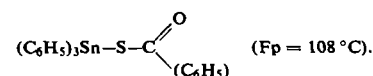
Lithium-triphenylstannan, $\text{Li}-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [1], konnten wir neben Lithiumchlorid leicht aus Triphenylchlorstannan und Lithium in Tetrahydrofuran erhalten. Es eignet sich sehr gut als nucleophiles Agens zum stufenweisen Abbau von Schwefel, Selen und Tellur, der in Tetrahydrofuran bereits bei Raumtemperatur abläuft.



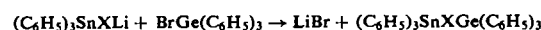
(X = S, Se, Te)

Reines Monochalkogenid (2) ist sehr schwer zu isolieren und entsteht nur, wenn (1) in großem Überschuß vorhanden ist (stöchiometrische Ausgangsmengen führen zu einem Gemisch von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}_n\text{Li}$).

Die luft- und temperatur-empfindlichen Lösungen von (2) (Kondensation zu Li_2S und Thioäther) sind sehr reaktionsfähig. So bilden sie mit Triphenylchlorstannan in guten Ausbeuten Hexaphenyldizinn-sulfid, Hexaphenyldizinn-selenid und Hexaphenyldizinn-tellurid ($\text{Fp} = 148^\circ\text{C}$). Mit Benzoylchlorid bildet die Schwefelverbindung leicht Triphenylzinnthiobenzoessäureester



Nach



entstehen aus (2) und Triphenylbromgerman bzw. Triphenylchlorplumban z. B. die Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnSGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

(Fp = 135 °C), $(C_6H_5)_3SnSeGe(C_6H_5)_3$ (Fp = 133 °C) und $(C_6H_5)_3SnSPb(C_6H_5)_3$ (Fp = 138 °C), deren Methylanaloga auf anderem Wege bereits früher hergestellt wurden [2].

Eingegangen am 17. Dezember 1962 [Z 412]

[1] G. Wittig et al., Liebigs Ann. Chem. 571, 167 (1951).

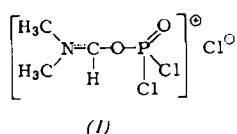
[2] I. Ruidisch u. M. Schmidt, Chem. Ber., im Druck.

Acetylen-Derivate durch Fragmentierung

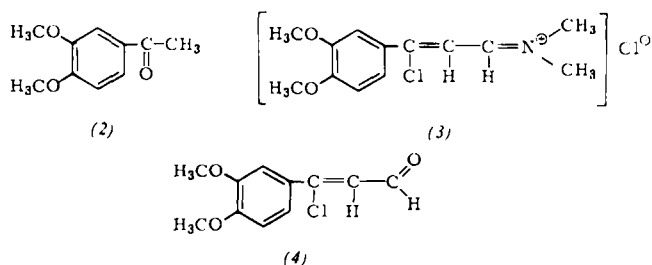
Von Prof. Dr. K. Bodendorf und Dr. P. Kloss

Pharmazeutisch-chemisches Institut der TH Karlsruhe

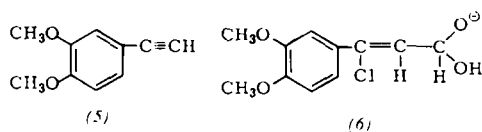
Die Umsetzung von Ketonen mit dem Vilsmeier-Komplex (1) gibt α,β -ungesättigte Chloraldehyde [1].



Bei der Umsetzung von Acetoveratron (2) mit 1 konnten wir über (3) durch Hydrolyse β -Chlor-3,4-dimethoxyzimtaldehyd (4) (Fp = 116–117 °C) in 60 % Ausbeute erhalten.



(4) gibt mit Alkali in etwa 80-proz. Ausbeute 3,4-Dimethoxyphenylacetylen (5) (Fp = 72–73 °C) [2].



Bei der Reaktion entsteht offenbar durch Addition eines Hydroxylions an den Aldehyd das fragmentierbare Zwischenprodukt (6), das in das Acetylen-Derivat, Chlor-Ionen und Ameisensäure zerfällt.

Analog erhielten wir aus Acetophenon über β -Chlorzimtaldehyd Phenylacetylen und aus p-Methoxyacetophenon über β -Chlor-p-methoxyzimtaldehyd p-Methoxyphenyl-acetylen. Die neue Reaktion gestattet es verhältnismäßig einfach viele Acetylen-Derivate herzustellen.

Eingegangen am 14. Dezember 1962 [Z 411]

[1] Z. Arnold u. J. Zemlička, Proc. chem. Soc. (London) 1958, 227.

[2] C. Schöpf et al., Liebigs Ann. Chem. 544, 61 (1940).

N-silylierte Alkyl- und Aryl-aminosulfane

Von Dr. O. Scherer und Prof. Dr. Max Schmidt

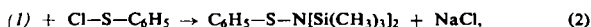
Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/L.

Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid [1] $[(CH_3)_3Si]_2NNa$ (1) eignet sich nicht nur zum schrittweisen nucleophilen Abbau des elementaren Schwefels (S_8 -Ring) [2], sondern auch ausgezeichnet zur Spaltung von S–S-Bindungen in Sulfan-Derivaten, wie wir an den Alkyl- bzw. Aryl-di-sulfanen zeigen konnten. Nach



entstehen in benzolischer Lösung nahezu quantitativ neben dem entspr. Mercaptid die unsymmetrischen Monosulfane Phenyl-bis-(trimethylsilyl)-aminosulfan (2), $K_{p1} = 87-88^\circ C$ n-Butyl-bis-(trimethylsilyl)-aminosulfan, $K_{p1} = 71-72^\circ C$ Äthyl-bis-(trimethylsilyl)-aminosulfan, $K_{p1} = 36-37^\circ C$. Die Reaktionsfreudigkeit nimmt dabei in der Reihe $C_6H_5 > C_2H_5 > C_4H_9$ ab.

(2) erhielten wir auch nach



doch stellt angesichts der unangenehmen Eigenschaften und meist recht komplizierten Darstellung der Chlororganyl-sulfane („Sulfonylchloride“) die nucleophile Spaltung von Disulfanen nach Gl. (1) den viel besseren Weg zur Synthese der Organyl-aminosulfane dar. Eine entsprechende Spaltung längerkettiger organischer Sulfane wird z. Zt. untersucht.

Eingegangen am 12. Dezember 1962 [Z 409]

[1] U. Wannagat u. H. Niederpruem, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

[2] O. Scherer u. M. Schmidt, Naturwissenschaften, im Druck.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Physiologische und Pharmakologische Chemie

Vom 26. bis 29. September 1962 tagten in Wien gemeinsam die Deutsche Gesellschaft für Physiologische Chemie und die Österreichische Biochemische Gesellschaft. Ihnen schloß sich die Deutsche Pharmakologische Gesellschaft an.

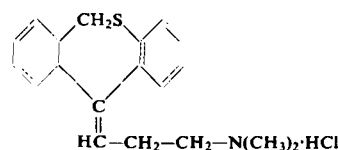
Aus den Vorträgen:

Über Prothiaden — eine neue Substanz mit antidepressiver Wirkung

O. Benešová, Z. Bohdanecký und Z. Votava, Prag

Prothiaden, 11-(3-Dimethylaminopropyliden)-6,11-dihydrodibenz (b,e)thiepin-hydrochlorid, ist eine neue Substanz mit

antidepressiver Wirkung, die von Protiva und Mitarb. 1962 synthetisiert wurde.



Das Verhalten der Kaninchen nach Prothiaden-Gaben (5–10 mg/kg i.v.) ähnelt qualitativ (Relaxation der Extremitäten) dem nach Amitriptylin-Dosen; Prothiaden ist aber weniger toxisch.