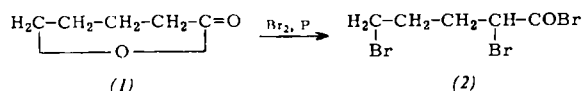


α,δ -Dibromvaleriansäure-bromid und α,δ -Dibromvaleriansäure-methylester

Von Assoc. Prof. N. Isenberg, I. Barkocy und S. R. Parker

Chemische Abteilung des Skidmore College,
Saratoga Springs, N. Y. (USA)

Acylohalogenide sind bekanntlich wertvolle Zwischenprodukte für die Peptidsynthese. Wir fanden eine bequeme Synthese des noch nicht beschriebenen α,δ -Dibromvaleriansäure-bromids (2), die annehmbare Ausbeuten ergibt.



1,5-Pentandiol wird mit Kupferchromit in δ -Valerolacton (1) umgewandelt (61 % Ausbeute) [1]. Nach dem Vermischen des Lactons mit rotem Phosphor fügt man Brom unter Rühren hinzu (20–30 °C) [2]. Die Mischung wird auf 70 °C erhitzt, erneut mit Brom versetzt und noch 3 h auf 70 °C gehalten. α,δ -Dibromvaleriansäure-bromid (2), $\text{Fp} = 106^\circ\text{C}/1,6$ Torr, $n_D^{25} = 1,5604$, entsteht in 86 % Ausbeute. Die IR-Absorption der CO-Gruppe liegt bei 1770 cm^{-1} . Der Methylester, $\text{Fp} = 93\text{--}95^\circ\text{C}/1,5$ Torr, $n_D^{25} = 1,5099$, wird nach üblichen Methoden in 73 % Ausbeute erhalten.

Eingegangen am 25. Oktober 1963 [Z 608]

[1] L. E. Schniepp u. H. H. Geller, J. Amer. chem. Soc. 69, 1545 (1947).

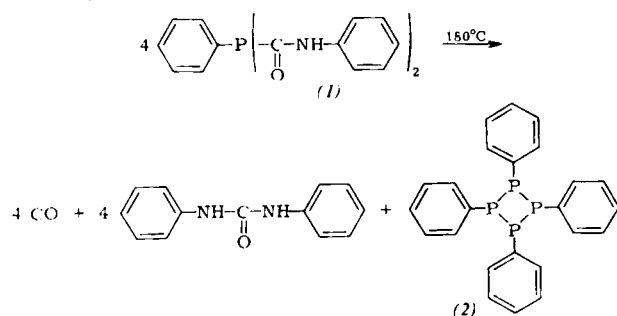
[2] H. Plieninger, Chem. Ber. 83, 265 (1950).

Weiteres Verfahren zur Knüpfung von P–P-Bindungen

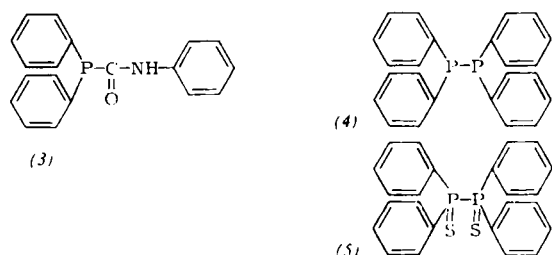
Von Dr. H. Fritzsche, Dr. U. Hasserodt und
Prof. Dr. F. Korte

Shell Grundlagenforschung-GmbH., Schloß Birlinghoven

Wir erhitzen Phenyl-bis(phenylcarbamoyl)-phosphin (1) unter Stickstoff 2 h auf 180 °C und fanden neben CO und Diphenylharnstoff Tetraphenylcyclotetraphosphin (2) in 40 % Ausbeute.

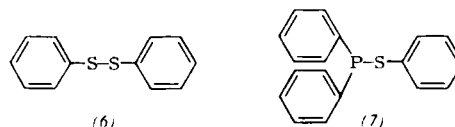


Diphenyl-phenylcarbamoyl-phosphin (3) gab unter den gleichen Bedingungen neben CO und Diphenylharnstoff Tetraphenyldiphosphin (4), das zur Charakterisierung mit



Schwefel in Tetraphenyl-diphosphindisulfid (5) übergeführt wurde (Ausbeute 32 % d. Th.).

Es war zu vermuten, daß Diphenylphosphor-Radikale [1] während der Zersetzung von (3) bei höheren Temperaturen entstehen. Wir haben deshalb versucht, diese mit Phenylschwefel-Radikalen [2] abzufangen. Tatsächlich ließ sich das



gemischte Dimere Diphenylthiophosphinigsäure-phenylester (7) ($\text{Fp} = 46\text{--}48^\circ\text{C}$) in 80 % Ausbeute nach der gemeinsamen Zersetzung von (3) und (6) unter Stickstoff isolieren.

Eingegangen am 29. Oktober 1963 [Z 609]

[1] U. Schmidt et al., Angew. Chem. 75, 640 (1963).

[2] U. Schmidt et al., Angew. Chem. 75, 299 (1963).

Explosion einer Mischung von Aluminium-triäthyl und Tetrachlorkohlenstoff

Von Dr. H. Reinheckel

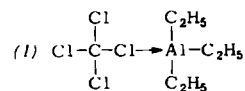
Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

Über die Einwirkung von Halogenkohlenwasserstoffen auf Aluminiumalkyle liegen nur wenige, einander teilweise widersprechende Hinweise vor [1]. Im Verlaufe unserer Untersuchungen über die Verwendbarkeit niederer Halogenkohlenwasserstoffe als Lösungsmittel für Reaktionen mit aluminiumorganischen Verbindungen kam es zu einer heftigen Explosion einer Mischung Al-Triäthyl/ CCl_4 .

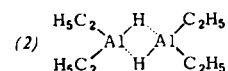
Gemische von $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mit CCl_4 , die unter Eiskühlung bereit worden waren, führten bei Erreichen der Zimmertemperatur unter vorheriger Dunkelfärbung zu mäßigen Explosionen. Ein Gemisch Al-Triäthyl/ CCl_4 im Molverhältnis 1:3 war bei wirksamer Eiskühlung völlig indifferent. Die Aufarbeitung ergab unveränderten CCl_4 .

Die Wiederholung des Versuches im gleichen Mischungsverhältnis führte nach Entfernung der Eiskühlung noch vor Erreichen der Zimmertemperatur ohne vorherige Verfärbung zu der oben erwähnten heftigen Explosion. Der Abzug wurde zerstört; Reaktionskolben und Rührer wurden pulverisiert, so daß von ihnen keine Splitter aufzufinden waren.

Die Vorstufe der Explosionen muß in einer Adduktbildung (1) bestehen. Diäthyl-aluminium-hydrid (2), das infolge der



starken Assoziationstendenz keine Addukte nach (1) bildet, wirkte schwach enthalogenierend auf CCl_4 ein und ging erst beim längeren Sieden unter Rückfluß (Molverhältnis 1:3



oder konzentrierter) exotherme Reaktionen ein, die aber die Apparatur intakt ließen.

Eingegangen am 30. Oktober 1963 [Z 614]

[1] W. Dahlig u. S. Pasynkiewicz, Roczniki Chem. 34, 1197 (1960); S. Pasynkiewicz, W. Dahlig u. M. Cieslak, ibid. 35, 1283 (1961); K. Jenkner, Chemiker-Ztg./Chem. Apparatur 86, 527, 563 (1963); J. E. Knap, R. E. Leech, A. J. Reid u. W. S. Tamplin, Ind. Engng. Chem. 49, 874 (1957); E. R. B. Baker, Dissertation, Ohio State University, 1953.