

unter ganz erheblich erschwert. Die Automation der Probenahme ist schwieriger als die Automation des analytischen Meßvorganges.

Die Eliminierung von Signalen, die auf kurzzeitige starke und auf periodische Schwankungen im Prozeß zurückzuführen

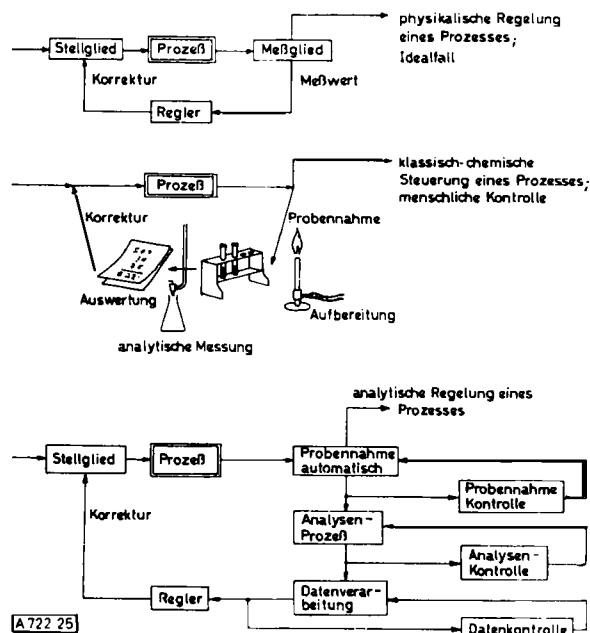


Abb. 25. Analytische Informationen zur Steuerung oder Regelung eines chemischen Prozesses.

sind, stellt für die automatische Steuerung von Anlagen eine zusätzliche nicht leicht zu lösende Aufgabe dar.

Die Abbildung 25 zeigt schließlich die ideale Kombination eines automatisierten Analysenvorganges zur Regelung eines chemischen Prozesses.

7. Schluß

Aus der skizzierten Entwicklung möge hervorgehen, daß die heutige Analytik nur wenig mit dem gemein hat, was noch vor zwei bis drei Generationen unter analytischer Chemie verstanden wurde und was in der Regel auch heute noch Lehrstoff an unseren Hochschulen ist. Deshalb muß der heutige Chemiker zeitgemäß und also anders über dieses wichtige, die Chemie, die Physik, die Mathematik, Biologie und Medizin sowie auch viele Bereiche der Technik verbindende Wissensgebiet unterrichtet werden.

Die Analytik hat heute einen selbständigen Lehr- und Forschungsanspruch!

Analytiker mit guter Ausbildung in anorganischer und organischer Chemie, mit breitem Wissen und Erfahrung in der gesamten analytischen Methodik und vertieften Kenntnissen in einigen Spezialgebieten werden heute von Forschung und Industrie gefordert. Sie sollen vertraut sein mit Mathematik, physikalischer Meßtechnik, Datenverarbeitung und Informationstheorie, damit ein weiteres Gebiet moderner Analytik, das heute noch stark in Entwicklung ist, vorankommt, nämlich die logische, erschöpfende und richtige Auswertung analytischer Informationen aus stofflichem Geschehen und ihre kritische Wertung und Reduzierung auf den wesentlichen Sachverhalt: die Informationsoptimierung.

Für Anregungen und Diskussionen danke ich Mitarbeitern des Physikalisch-Analytischen Laboratoriums der BASF, besonders den Herren Dr. Günzler, Dr. Kaiser und Dr. Seidl sowie auch den Herren Dr. Brügel und Dr. Witte.

Eingegangen am 16. Juni 1969 [A 722]

ZUSCHRIFTEN

Malondithioamid aus Dimethylaminomalondinitril und Schwefelwasserstoff

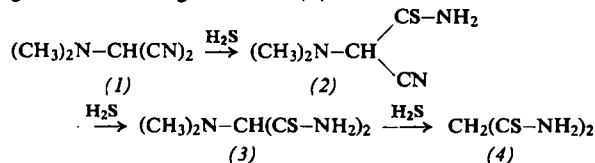
Von H. Eilingsfeld und M. Patsch[*]

Herrn Professor B. Timm zum 60. Geburtstag gewidmet

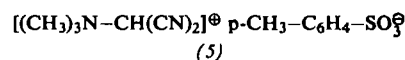
N-C-Bindungen in quartären Ammoniumsalzen können reduktiv, z. B. elektrolytisch^[1] oder mit Natriumamalgam^[2], gespalten werden. Wir beobachteten, daß auch mit Schwefelwasserstoff eine Trennung der N-C-Bindung bei Ammoniumsalzen und tertiären Aminen bestimmter Konstitution unter Reduktion des austretenden Kohlenstoffs möglich ist. So erhält man aus Dimethylaminomalondinitril (1) und Schwefelwasserstoff in sehr guten Ausbeuten Malondithioamid (4). Die Umsetzung verläuft bei Raumtemperatur besonders leicht in Pyridin, Pyridin/Eisessig- und Äthanol/tert. Amin-Gemischen.

Da Malondinitril in Äthanol nur an eine Nitrilgruppe Schwefelwasserstoff addiert, wobei Cyanthioacetamid entsteht^[3], während aus Dimethylaminomalondinitril unter gleichen Bedingungen Malondithioamid gebildet wird, war anzunehmen, daß die Abspaltung der Dimethylaminogruppe nach der H₂S-Addition an die Nitrilgruppen erfolgt. In Benzol bei 0°C konnten wir Dimethylaminomalonnitrilmono-

thioamid (2) und Dimethylaminomalondithioamid (3) isolieren. Beide reagieren mit Schwefelwasserstoff in den oben genannten Lösungsmitteln zu (4).



Das durch N-Alkylierung von (1) darstellbare Ammoniumsalz (5)^[4] reagierte mit Schwefelwasserstoff ebenfalls zu (4).



Zur Erklärung der Reaktion von (3) nach (4) nehmen wir eine nucleophile Substitution durch SH[⊖] am Stickstoff an (eventuell unter Beteiligung der Thioamidgruppen), wie sie ähnlich auch bei der alkalischen Hydrolyse von Chloraminen postuliert wird^[5]. Unsere bisherigen Ergebnisse schließen jedoch einen radikalischen Mechanismus nicht aus.

Das Thiohydroxylaminderivat, das man bei der Spaltung von (3) neben Malondithioamid erwarten sollte, ist unter

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%), Fp = 185–195 °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).

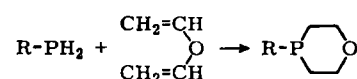
Perhydro-1,4-oxaphosphorine

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.

Bestrahlt man eine ca. 3-proz. ätherische Lösung einer äquimolaren Mischung aus Alkylphosphinen RPH₂ 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	51	+52
(2)	n-C ₁₂ H ₂₅	155–157/0.5	57	+52
(3)	n-C ₁₄ H ₂₉	150–152/0.1	40	—
(4)	n-C ₁₈ H ₃₇	211–212/0.5	42	—
(5)	H	45–48/16	7	+79

(J_{P-H} = 185 Hz)

Ihre Struktur ergibt sich aus der –CH₂–O–CH₂–Absorption im 60-MHz-NMR-Spektrum^[6] (τ = 6.1–6.5) 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), Fp = 97 bis 98 °C; von (2), Fp = 139–140 °C] und mit Schwefel in siedendem Benzol [Sulfid von (1), Fp = 35–36 °C aus Pentan; von (2), Fp = 31–32 °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 (massenspekt.).

104. Im 220-MHz-NMR-Spektrum ist die Absorption der äquatorialen und der axialen Ringprotonen von (5) in vier Multipletts aufgelöst: τ = 6.0, 6.8 (O–CH₂–) und τ = 8.0, 8.5 (P–CH₂–)^[7]. Die P–H-Absorption erscheint bei τ = 6.85 (J_{P-H} = 185 Hz, weitere Aufspaltung in Triplets). Neben (5) entsteht in 10-proz. Ausbeute β,β' -Diphosphinodiäthyläther, Kp = 83–85 °C/0.5 Torr, P–H-Absorption 2290 cm⁻¹. Im Präzisionsmassenspektrum dieser Verbindung tritt als Fragment höchster Masse C₄H₁₁OP₂⁺ = (M–H) auf. Das 220-MHz-NMR-Spektrum zeigt zwei Multipletts bei τ = 6.85 (O–CH₂) und τ = 8.5 (P–CH₂) sowie die P–H-Absorption bei τ = 7.5 (J_{P-H} = 193 Hz, weitere Aufspaltung in Triplets).

Durch Bestrahlen 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. Leifring, 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. H₃PO₄ als interner Standard. Prof. E. Fluck danke ich für Aufnahme und Diskussion der Spektren.
[6] Alle NMR-Spektren in C₆D₆ 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 –OCH₂– und P–CH₂–Multipletts koaleszieren beim Erwärmen auf 90 °C.

Neuartige Pigmentfarbstoffe aus Dichlormaleinimiden

Von P. Dimroth und F. Retcheneder^[*]

Herrn Professor B. Timm zum 60. Geburtstag gewidmet

Wir haben die neuartigen Farbsysteme 1,1'-Diphenyl-2,2',3,3'-tetrahydro(3,3'-bipyrrrolo[2,3-b]chinoxalin)-2,2'-dion (4) und 7-Phenylbenzothiazino[2',3':3,2]pyrrolo[4,5-b]benzothiazin (5) durch Umsetzung von Dichlormaleinimiden mit o-Phenylendiaminen bzw. o-Aminothiolen 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-Phenyl-dichlormaleinimid (1) und o-Phenylendiamin cyclisiert bereits beim Umkristallisieren (z. B. aus DMF) in sehr guten Ausbeuten unter Wasseraustritt zum Chinoxalin-Derivat (3). (3) wird beim Erhitzen mit Basen wie alkoholischer Lauge, Aminen oder Magnesiumoxid unter HCl-Eliminierung zum isoindigoiden Farbstoff (4) kondensiert. Die Reaktion verläuft auch bei Verwendung substituierter Verbindungen (1) und (2). Die erhaltenen Derivate von (4) (R¹ = R² = H, rotviolett; R¹ = Cl, R² = H, bordo; R¹ = OCH₃, R² = H, violett) haben Pigmentcharakter (Unlöslichkeit, Thermostabilität, Wetterechtheit, Farbstärke); sie eignen sich z. B. zum Färben von Lacken, PVC, Polystyrol, Polyamid und Polyolefinen.

Setzt man o-Mercaptoanilin anstelle von o-Phenylendiamin mit N-Phenyl-dichlormaleinimid 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 Dichlormaleinimiden