

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).

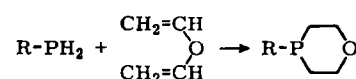
Perhydro-1,4-oxaphosphorine

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