

(5)	R ¹	R ²	Farbe	Geeignet z. B. zum Färben von
(a)	H	H	orange	Styrol, Hart-PVC, Druck-pasten
(b)	Cl	C ₆ H ₅ -NH-CO	gelb	Styrol, Hart-PVC, Druck-pasten
(c)	Cl	p-C ₆ H ₅ -NH-CO-C ₆ H ₄ -NH-CO	gelb	Lack, PVC, Thermo-plasten
(d)	p-C ₆ H ₅ -NH-CO-C ₆ H ₄ -NH-CO	Cl	orange	Lack, PVC, Thermo-plasten

und *o*-Aminoarenthiolen durchgeführt werden und liefert so eine neue Klasse von gelben bis roten Pigmenten. Rote Pigmente erhält man insbesondere durch Anellierung des Mercaptoanilins – etwa durch Verwendung von 2-Amino-1-thionaphthal – oder mit Derivaten des *N*-Aminodichlormaleimids (z. B. *N*-Benzoylaminodichlormaleimid). Gelbe Pigmente entstehen insbesondere aus Imiden, die im Arylrest Elektronendonoren enthalten (z. B. Chlor, *N*-Chloramide).

Eingegangen am 5. Februar 1969, ergänzt am 18. Juni 1969 [Z 18]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[*] Dr. P. Dimroth und Dr. F. Reicheneder
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG
67 Ludwigshafen

[1] L. Anschütz u. Beavis, Liebigs Ann. Chem. 295, 36 (1897).

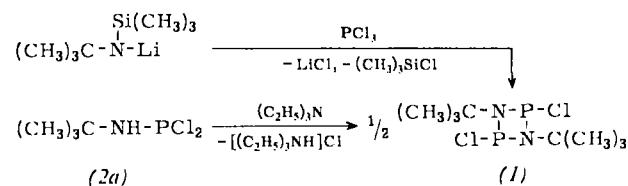
1,3-Di(tert.-butyl)-2,4-dichlor-diazadiphosphetidin

Von O. J. Scherer und P. Klusmann [*]

Viergliedrige Phosphor(III)-Stickstoff-Ringverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung (RNPCl)₂ (als Beispiele wurden beschrieben: R = C₆H₅^[1] und CH₃^[2]) sind nach neueren Untersuchungen^[3,4] umstritten.

Wir konnten jetzt 1,3-Di(tert.-butyl)-2,4-dichlor-diazadiphosphetidin (1) nach zwei verschiedenen Methoden darstellen:

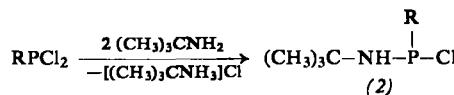
1. durch Umsetzung von Lithium-tert.-butyl-trimethylsilylamid mit Phosphortrichlorid,
2. aus *N*-tert.-Butylamino-dichlorphosphin (2a) durch HCl-Abspaltung (Ausb. 60%).



Die farblos kristallisierende Verbindung (1), Fp = 42–44 °C (Kp = 90–93 °C/0.1 Torr), ist in Äther, Benzol und CCl₄ gut löslich. Im ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz) beobachtet man für die (CH₃)₃C-Gruppe ein 1:2:1-Triplett (J³¹PNCCCH = 1.0 Hz). Eine auch diesem Befund entsprechende Alternativverbindung (CH₃)₃CN(PCl₂)₂ konnte durch die Elementaranalyse (z. B. Cl ber.: 25.8%, gef.: 25.1%) eindeutig ausgeschlossen werden.

Substitutionsversuche an (1) mit Dimethylamin oder Methyl-lithium erbrachten bisher nur komplizierte Substanzgemische.

N-Alkylamino-dihalogenphosphine RNHPX₂^[5,6] und -alkylhalogenphosphine RNHPRX^[7]. Verbindungen des Typs (2), sind wenig untersuchte, bei Raumtemperatur meist nicht sonderlich beständige Verbindungen. Tropft man unter Kühlung tert.-Butylamin zu PCl₃ oder R₂PCl₂ (beide Komponenten mit Äther verdünnt), so entstehen mit unterschiedlicher Ausbeute thermisch recht stabile *N*-tert.-Butylamino-chlorphosphine (2), die durch Destillation gereinigt werden können und in Benzol und Äther gut löslich sind.



(2a): R = Cl; Ausb. 30% (daneben werden ca. 20% (1) gebildet); Kp = 53–58 °C/6 Torr, Fp = –40 bis –38 °C; J³¹PNCCCH = 2.2 Hz.

(2b): R = CH₃; Ausb. 40%; Kp = 48–52 °C/5 Torr; J³¹PNCCCH = 1.3, J³¹PCH = 11.0 Hz.

(2c): R = (CH₃)₃C; Ausb. 80%; Kp = 35–36 °C/0.1 Torr; J³¹PNCCCH = 1.0, J³¹PCH = 13.3 Hz.

Im Gegensatz zu (2a) bilden (2b) und (2c) beim Zusatz von Basen keine Diazadiphosphetidin-Derivate.

Darstellung von (1)

Zu 10.0 g (73 mmol) PCl₃ in 100 ml Äther werden bei Raumtemperatur unter Rühren 73 mmol (CH₃)₃C[(CH₃)₃Si]NLi (aus 10.6 g (73 mmol) (CH₃)₃CNHSi(CH₃)₃ und 33.0 ml (73 mmol) n-C₄H₉Li/Hexan-Lösung) in 50 ml Äther langsam getropft. Nach Beendigung der exothermen Reaktion filtriert man über eine G 3-Fritte, engt das Filtrat im Wasserstrahl-Vakuum ein und erwärmt den Rückstand bis zur vollständigen (CH₃)₃SiCl-Abspaltung auf 130 °C. Fraktionierende Destillation bei vermindertem Druck ergibt 7.5 g (75 %) reines (1).

Eingegangen am 1. Juli, in veränderter Form am 8. Juli 1969 [Z 47]

[*] Doz. Dr. O. J. Scherer und Dipl.-Chem. P. Klusmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] A. Michaelis u. G. Schroeter, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 490 (1894).

[2] E. W. Abel, D. A. Armitage u. G. R. Willey, J. chem. Soc. (London) 1965, 57.

[3] S. Goldschmidt u. H. L. Krauß, Liebigs Ann. Chem. 595, 193 (1955).

[4] R. Jefferson, J. F. Nixon u. T. M. Painter, Chem. Commun. 1969, 622.

- [5] A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 326, 129 (1903).
[6] C. G. Barlow, R. Jefferson u. J. F. Nixon, J. chem. Soc. (London) A 1968, 2692.
[7] J. Heners u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 88, 1677 (1966).

Zur katalytischen Mischoligomerisation von Butadien und Alkinen

Von W. Brenner, P. Heimbach, K.-J. Ploner und F. Thömel^[*]

Aus Butadien und 2-Butin (Molverhältnis 10:1) bildet sich am Ni⁰-Triphenylphosphin-Katalysator 4,5-Dimethyl-*cis,cis*-1,4,7-cyclodecatriene^[1,2] (Ausbeute bezogen auf umgesetztes Butadien ≈ 85% bei 25-proz. Umsatz; bezogen auf 2-Butin > 90% bei ≈ 100-proz. Umsatz). Gleich gute Ausbeuten an zehngliedrigen Ringen lassen sich erzielen, wenn alkylsubstituierte Alkine oder Alkine, in denen die funktionellen Gruppen durch mindestens je zwei Methylengruppen von der Dreifachbindung getrennt sind, eingesetzt werden^[3,4]. Daneben konnten wir weitere Mischoligomere [Typ (4) und (5)] aus Butadien und Alkinen isolieren und IR-, ¹H-NMR- und massenspektroskopisch identifizieren.

Zwölfgliedrige Ringe (5) und Aromaten (1) entstehen verstärkt bei hohen Alkinkonzentrationen. Der zwölfgliedrige Ring (5), R¹ = R² = CH₃, aus 2-Butin und Butadien bildet sich besser am Triphenylphosphin-Ni⁰-Katalysator (s. Tabelle 1).

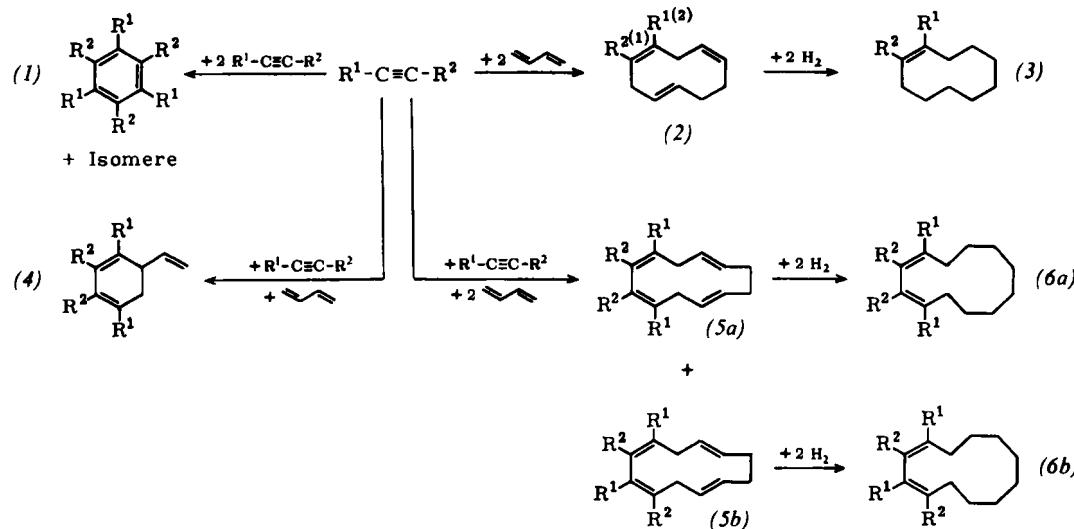


Tabelle 2. Abhängigkeit der Ausbeuten an Mischoligomeren von den Substituenten [3]. Reaktionstemperatur 20 °C. Zu Beginn der Reaktion Molverhältnis Butadien : Alkin = 10 : 1. Ni⁰-Triphenylphosphin-Katalysator.

Eingesetztes Alkin	Produkt	Ausb. (%) [a]	Produkt	Ausb. (%) [a]
1,4-Dimethoxy-2-butin	(3), R ¹ = R ² = CH ₂ —O—CH ₃ [b]	30	(6), R ¹ = R ² = CH ₂ —O—CH ₃ [b]	38
1-Methoxy-2-pentin	(3), R ¹ = CH ₂ —O—CH ₃ , R ² = C ₂ H ₅ [b]	60	(6) [b, c]	29
2-Butin	(2), R ¹ = R ² = CH ₃	>90	(5), R ¹ = R ² = CH ₃	≈ 2

[a] Ausbeuten bezogen auf umgesetztes Alkin.

[b] Die erhaltenen Verbindungen vom Typ (2) bzw. (5) wurden vor der Isolierung zu (3) bzw. (6) hydriert (20 °C/100 atm H₂/Raney-Ni).

[c] Gemisch aus (6a) + (6b), jeweils R¹ = CH₂—O—CH₃, R² = C₂H₅.

Die Bildung der Mischoligomeren ist zudem in starkem Maße von den Substituenten an der Dreifachbindung abhängig (s. z. B. Tabelle 2).

Bei der Umsetzung von Methoxy-2-pentin bilden sich zwei der drei möglichen isomeren zwölfgliedrigen Ringe (6). Ein Mischoligomeres vom Typ (4) konnten wir bisher in etwa 20-proz. Ausbeute an Ni⁰-Katalysatoren ohne phosphorhaltigen Liganden aus Butadien und 2-Butin (1:1) darstellen. Aus zwei Molekülen Phenylacetylen und einem Molekül

Tabelle 1. Abhängigkeit der Ausbeuten an Mischoligomeren vom Molverhältnis Butadien : 2-Butin und vom Katalysator. Reaktionstemperatur 20 °C [3].

Katalysator	Butadien : 2-Butin [a]	(1), R ¹ = R ² = CH ₃	(2), R ¹ = R ² = CH ₃	Ausb. [b]
Ni ⁰	1 : 1	3.3	21	17
Ni ⁰ + (C ₆ H ₅) ₃ P	1 : 1	3.2	83 [d]	3.2
Ni ⁰ + (C ₆ H ₅ O) ₃ P	10 : 1	0.3	76 [e]	0.9
Ni ⁰ + (C ₆ H ₅ O) ₃ P	1 : 1	2.3	58	19
	10 : 1	0.8	44	1.2

[a] Molverhältnis zu Beginn der Reaktion.

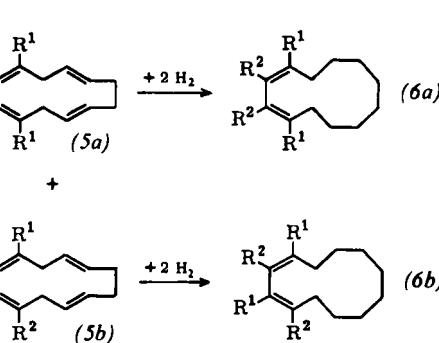
[b] Gew.-% im Reaktionsprodukt.

[c] Neben der *cis,cis,trans,trans*-Verbindung bildet sich in geringer Menge das *cis,cis,cis,trans*-Isomere.

[d] Ausbeute bezogen auf umgesetztes 2-Butin ≈ 78%.

[e] Ausbeute bezogen auf umgesetztes 2-Butin > 30%.

Butadien bildet sich am Ni⁰-Triphenylphosphin-Katalysator bei –10 °C in 25-proz. Ausbeute ebenfalls ein 1,3-Cyclohexadien-Derivat^[5]. Die 1,4-Stellung der Phenylgruppen wird u.a. durch das UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 343 \text{ nm}$, $\epsilon = 25770 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ in Hexan; vgl. ^[6]) bestätigt. Zudem lässt sich die Verbindung durch Kalium-tert.-butanolat in Dimethylsulfoxid quantitativ zu 2'-Äthyl-*p*-terphenyl (Fp = 38–39 °C, $\lambda_{\text{max}} = 264 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 21000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ in Chloroform, vgl. ^[7]) isomerisieren.



Weitere katalytisch gebildete, cyclische Mischoligomere mit den Molverhältnissen Butadien:Alkin = 3:1 und 2:3 konnten bisher noch nicht in reiner Form isoliert werden.

Arbeitsvorschrift

8.5 mmol Bis(cyclooctadien)nickel(0)^[8] und 8.5 mmol P(C₆H₅)₃ werden in einer graduierten Druckampulle bei –80 °C in einem Gemisch von 100 ml Toluol, 0.25 mol Alkin und der gewünschten Menge Butadien gelöst. Anhand der