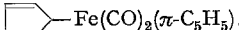


order 5 to 10%, are formed the ethyl and phenyl derivatives. The phenyl compound is amber-yellow m.p. 26 to 30° with an infrared spectrum showing C—O stretching frequencies at 2020 and 1960 cm⁻¹ in addition to bands due to the π -cyclopentadienyl and phenyl groups [Analysis. Required: C 61.4, H 4.0, Fe 22.0. Found: C 62.4, H 4.2, Fe 21.8]. The formation of these iron compounds with metal to carbon σ bonds lends additional support to the view^{1a)} that in the compounds π -C₅H₅Fe(CO)₂C₅H₅ and π -C₅H₅Cr(NO)₂C₅H₅, one C₅H₅ ring is σ -bonded to the metal atom, i.e., .

There would now seem to be no reason, in principle, why alkyl and aryl derivatives of other transitional metals such as V, Co and Ni, cannot be made provided that other stabilizing groups e.g. C₅H₅, CO or NO, are present in the molecules. These possibilities and also the possibility of forming compounds with bonds from the metal atom to elements such as P, Si, O etc, by the reaction of suitable halides with sodium salts, as above, are currently being investigated.

Mallinckrodt Laboratory, Harvard University, Cambridge 38, Massachusetts

T. S. PIPER and G. WILKINSON

Eingegangen am 10. November 1955

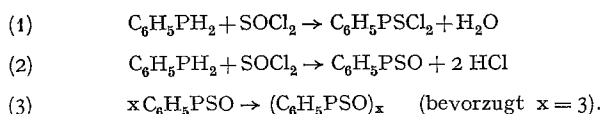
¹⁾ PIPER, T. S., and G. WILKINSON: (a) Chem. and Ind. 1955, 1296. (b) Naturwiss. 42, 625 (1955). — (c) J. Inorg. Nuclear Chem. (in press).

²⁾ FISCHER, E. O.: Angew. Chem. 67, 475 (1955).

³⁾ PIPER, T. S., F. A. COTTON and G. WILKINSON: J. Inorg. Nuclear Chem. 1, 165 (1955).

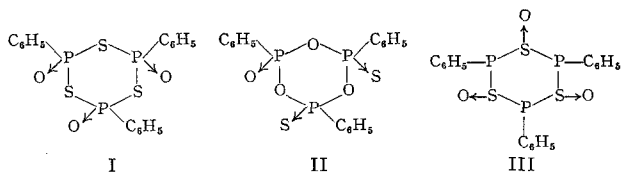
Die Umsetzung von Phenyl-phosphin mit Thionylchlorid, Thionylanilin und Sulfurylchlorid

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf primäre aromatische Phosphine führt nicht, wie man in Analogie zu der bekannten Bildung von Thionyl-aminen aus primären Aminen¹⁾ vermuten könnte, zu Thionyl-phosphinen R-PSO. Ebenso nehmen die Reaktionen mit Thionyl-anilin und Sulfurylchlorid einen nicht ohne weiteres vorauszusehenden Verlauf. Mit Thionylchlorid in Benzollösung setzt sich Phenyl-phosphin in verschiedener Weise um. Neben dem bereits bekannten Phenyl-phosphor-sulfochlorid²⁾ wird in 20 bis 30%iger Ausbeute eine Verbindung (C₆H₅PSO)₃ vom Schmp. 143° erhalten. Daneben bilden sich höhere Polymere. Demnach wird gleichzeitig Wasser (Gl. 1) und Chlorwasserstoff (Gl. 2) abgespalten:



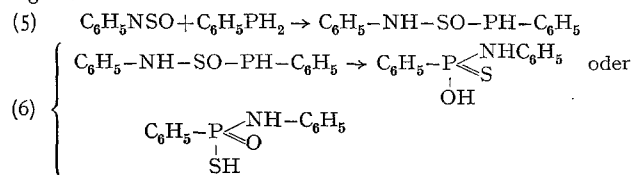
Daß sich bei der Reaktion (1) tatsächlich Wasser bildet, wurde durch Zusatz von Äthyl-isocyanat gezeigt, wobei eine äquivalente Menge Äthylamin-hydrochlorid entstand. Außerdem bewirkt der Zusatz von Äthyl-isocyanat eine Ausbeute-steigerung an Phenylphosphor-sulfochlorid auf 40%.

Für die Verbindung (C₆H₅PSO)₃, die durch Phosphor-pentachlorid unter fast quantitativer Bildung von Phenyl-phosphor-sulfochlorid schon bei Raumtemperatur aufgespalten wird, schlagen wir unter Ableitung des Namens vom Phosphino-benzol C₆H₅PO₂, in dem ein O-Atom durch ein S-Atom ersetzt ist, die Bezeichnung Tris-(thiophosphino-benzol) vor. Es besitzt die Konstitution I oder II. Die an sich ebenfalls denkbare Formel (III) eines trimeren Thionyl-phenyl-phosphins scheidet aus, weil die Substanz von heißem Wasser zu Phenyl-phosphonsäure und Schwefelwasserstoff hydrolysiert wird und beim trockenen Erhitzen auf 105° keine dem Übergang III→I bzw. III→II entsprechende Veränderung zu beobachten ist. Weiterhin ist die Beständigkeit gegenüber Oxydationsmitteln (Wasserstoffperoxyd, Salpetersäure) nur schwer mit Formel III vereinbar.



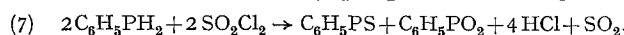
Die Umsetzung von Phenyl-phosphin mit Thionyl-anilin in Benzollösung führt anscheinend primär zu einem unbeständigen Anlagerungsprodukt (5), das sich augenblicklich in das

Thiophenyl-phosphonsäure-anilid (Schmp. 78 bis 81°) (6) umlagert:



Für diese Konstitution spricht einwandfrei das Ergebnis der Hydrolyse, die quantitativ Schwefelwasserstoff und das Anilinsalz der Phenyl-phosphonsäure ergibt.

Auch die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Phenyl-phosphin verläuft anders als bei den primären aromatischen Aminen, die damit in Sulfanilide übergehen. In ätherischer Lösung wird neben Phosphino-benzol ein viskoses, überriechendes Öl (Kp_{0,3} 117°) gebildet, in dem höchstwahrscheinlich das noch unbekannte Phenyl-phosphor-sulfid vorliegt:



Chemisches Institut der Universität, Würzburg

L. ANSCHÜTZ† und H. WIRTH

Eingegangen am 5. November 1955

¹⁾ MICHAELIS, A., u. R. HERZ: Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 3481 (1890); 24, 746 (1891).

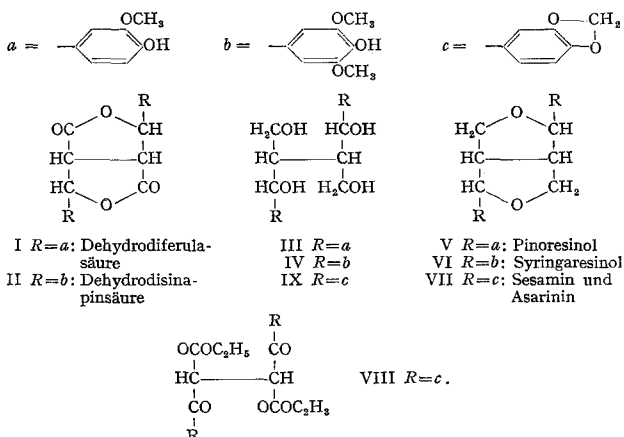
²⁾ KÖHLER, H., u. A. MICHAELIS: Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 1053 (1876).

Synthese des DL-Sesamins*)

Vor einiger Zeit wurden aus Dehydro-diferulasäure I¹⁾ und Dehydro-disinapinsäure II²⁾ die „Hexole“ III³⁾ und IV²⁾ hergestellt. Sie ergeben durch thermische Wasserabspaltung DL-Pinoresinol V³⁾ und DL-Syringaresinol VI²⁾.

Für die Synthese des Sesamins VII steht kein Dilacton entsprechend I und II zur Verfügung. Dagegen haben vor 16 Jahren F. v. BRUCHHAUSEN und H. GERHARD⁴⁾ den Dipiperonyl-bernsteinsäure-diäthylester VIII hergestellt. Er besteht aus einer öligen und kristallinen Form (Schmp. 162°). Das Öl liefert mit Lithiumaluminiumhydrid zwei Tetrole IX vom Schmelzpunkt 157° (8%) und 186 bis 187° (2%), der feste Ester eines vom Schmp. 177 bis 178° (15%). Die Ausbeute, bezogen auf den Ketoester, ist in Klammern beigefügt.

Das dritte dieser Tetrole lieferte bisher kein kristallisiertes Anhydrisierungsprodukt. Das zweite ist noch nicht untersucht. Das erste (Schmp. 157°) wird bei der thermischen Wasserabspaltung in DL-Sesamin, Schmp. 126° überführt. In der Literatur sind die Schmelzpunkte 126 bis 127°⁵⁾ sowie 129 bis 130°⁶⁾ angegeben. Wir haben unser Präparat durch das Infrarotspektrum identifiziert. Es stimmt mit dem des D-Sesamins überein und ist verschieden von dem Spektrum des stereoisomeren D-Asarinins.



Heidelberg, Chemisches Institut der Universität

KARL FREUDENBERG und ERICH FISCHER

Eingegangen am 8. November 1955

*) FISCHER, E.: Diplomarbeit 6. 6. 1955.

¹⁾ ERDTMAN, H.: Svensk kem. Tidskr. 47, 223 (1935).

²⁾ FREUDENBERG, K., u. H. SCHRAUBE: Chem. Ber. 88, 617 (1955).

³⁾ FREUDENBERG, K., u. H. DIETRICH: Chem. Ber. 86, 1157 (1953).

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 831 (1939).

⁵⁾ HUANG-MINLON: Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 951 (1937).

⁶⁾ KARU, T., N. KUTANI u. J. TAKAHASHI: J. Pharmac. Soc. Japan 56, 80 (1936); C 1936 II, 2925.