(b), erhält man aus ε -Aminocapronsäuremethylester-Hydrochlorid und CuCl_2 in Methanol oder aus $[\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{NH}_3]_2^\oplus [\text{CuCl}_4]^{2\ominus}$ und Methanol bei relativ niedrigen Temperaturen oder aus ε -Aminocapronsäure-Hydrochlorid, CuCl_2 und Methanol beim Erhitzen zum Sieden sowie aus Caprolactam-Hydrochlorid und CuCl_2 in Methanol nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbad, Reindarstellung und Löslichkeit analog a. Schmp. 211° (Zers.), jedoch bereits ab 80° Dunkel-färbung.

Mol.-Gew. 497,8

Ber. N 5,63 Cl 28,49 Cu 12,77.
Gef. N 5,62 Cl 28,47 Cu 12,62.

Es wurde versucht, das Tetrachlorocuprat des Caprolactams, $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ON})_2^\oplus [\text{CuCl}_4]^{2\ominus}$ (c), in reiner Form darzustellen, und zwar durch Umsetzung von Caprolactam-Hydrochlorid und CuCl_2 in Methanol bei 20° und bei -80°, von Caprolactam und CuCl_2 in Methanol unter Einleiten von HCl sowie von Caprolactam-Kupfer(II)-chlorid ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON} \cdot \text{CuCl}_2$) und Caprolactam in Methanol unter Einleiten von HCl. Aus Caprolactam-Hydrochlorid und CuCl_2 konnte bei 20° nach Entfernung des Methanols im Vakuum eine gelbgrüne feste Substanz erhalten werden, die bei ca. 60° schmilzt, bei der es sich aber nicht um das reine c handelt. Bei -80° kristallisiert aus Methanol + Äther eine gelbgrüne Substanz, die jedoch auf Ton auch im Vakuum zerfließt.

Ausgangsstoffe

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON} \cdot \text{CuCl}_2$ aus Caprolactam + $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, in Methanol-Essigester, Schmp. 188° (Zers.)

Mol.-Gew. 247,6

Ber. C 29,11 H 4,48 N 5,66 Cl 28,64 Cu 25,66.
Gef. C 28,90 H 4,70 N 5,40 Cl 28,58 Cu 25,64.

CuCl_2 nach HARDT (kleinere Mengen von großer Reinheit)⁴ sowie nach HECHT⁵ (größere Mengen von ausreichender Reinheit); Caprolactam-Hydrochlorid aus Caprolactam in Chloroform durch Einleiten von HCl; ε -Aminocapronsäure-Hydrochlorid nach MEYERS und MILLER⁶; ε -Aminocapronsäuremethylester-Hydrochlorid aus ε -Aminocapronsäure-Hydrochlorid und Methanol bei Siedehitze. Die übrigen Substanzen wurden in handelsüblicher Reinheit verwendet.

Nähere Angaben, besonders über Versuche zur Darstellung von $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ON}]_2^\oplus [\text{CuCl}_4]^{2\ominus}$ und die Alkoholyse von Caprolactam in Gegenwart von CuCl_2 , sollen demnächst veröffentlicht werden.

Ich danke der Firma Goldschmidt A.-G. für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. H. STAMM danke ich für wertvolle Hinweise.

⁴ H.-D. HARDT, Z. anorg. allg. Chem. **301**, 87 [1959].

⁵ H. HECHT, Z. anorg. Chem. **254**, 37 [1947].

⁶ C. Y. MEYERS u. LEONARD E. MILLER, Org. Syntheses **32**, 13 [1952].

„Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin-tetraselenid“

VON HANS-LUDWIG KRAUSS und HEINZ JUNG

Anorg.-chem. Institut der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforsch. **15** b, 545–546 [1960]; eingegangen am 2. Mai 1960)

Im Rahmen von Untersuchungen über die Elektronendonator-Eigenschaften des 3-bindigen Phosphors, die sich an frühere Arbeiten über Phosphor(III)-Verbindungen¹ anschließen, wurde auch die Additionsbereitschaft der Phosphoratome im Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin geprüft. Diese Verbindung ist – obwohl von A. MICHAELIS u. H. KÖHLER² schon 1877 erhalten – erst durch W. KUCHEN und H. BUCHWALD³ in jüngster Zeit als Tetraphosphin erkannt und in ihren Reaktionen näher untersucht worden. Homologe der Formel $(\text{CF}_3)_4\text{P}_4$ und $(\text{cyclo-Hexyl})_4\text{P}_4$ wurden von A. B. BURG und W. MAHLER⁴ bzw. K. ISSLEIB und W. SEIDEL⁵ dargestellt. Nach A. B. BURG soll hier ein Phosphor-4-Ring mit π -Bindungsanteilen vorliegen, wodurch einerseits der Ring stabilisiert, andererseits die Elektronendonator-Eigenschaften vermindert werden.

Dementsprechend konnten W. KUCHEN und H. BUCHWALD (l. c.) feststellen, daß sich der Elektronen-Acceptor Sauerstoff nur unter gleichzeitiger Ringsprengung

anlagern läßt; mit Schwefel dagegen erfolgte – je nach dem verwendeten Molverhältnis – Addition unter Bildung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}_4\text{S}_4$ oder Ringsprengung.

Die von uns untersuchte Reaktion mit dem homologen Selen war deshalb von Interesse, weil beim Übergang von Schwefel zu Selen gleichzeitig der elektropositive Charakter verstärkt und der Atomradius vergrößert wird, was zu einer Verminderung der Additionsbereitschaft oder zu einer Deformierung (=Destabilisierung) des stark gewinkelten Ringes führen sollte.

Wie wir fanden, läßt sich jedoch Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin mit frisch gefälltem, amorphem Selen quantitativ zum Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin-tetraselenid umsetzen; die Substanz entspricht in ihren Eigenschaften, insbesondere in ihrer Stabilität, weitgehend dem Schwefel-Additionsprodukt.

Das Ausbleiben weiterer Addition dürfte neben dem geringeren Oxydationspotential des Selen auch einer gewissen räumlichen Abschirmung zuzuschreiben sein. Wie die folgende Tabelle zeigt, setzt also Selen die homologe Reihe folgerichtig fort. Die entsprechende Tellur-Verbindung konnte bisher nicht erhalten werden.

Experimentelles

Das benötigte Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin wurde nach KUCHEN und BUCHWALD³ aus sorgfältig fraktionier-

¹ ST. GOLDSCHMIDT u. H. L. KRAUSS, Liebigs Ann. Chem. **595**, 193 [1955].

² A. MICHAELIS u. H. KÖHLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 807 [1877].

³ W. KUCHEN u. H. BUCHWALD, Chem. Ber. **91**, 2296 [1958].

⁴ W. MAHLER u. A. BURG, J. Amer. chem. Soc. **79**, 251 [1957].

⁵ K. ISSLEIB u. W. SEIDEL, Z. Anorg. allg. Chem. **303**, 155 [1960].

Add.	Ringspaltung	Produkt
0	ja	— $(C_6H_5(PO)_0 \times$
S	Abhängig vom Molverhältnis	$C_6H_5P_4S_4$ $C_6H_5(PS)_x$
Se	nein	$C_6H_5P_4Se_4$ —

Chalkogen-Addition an $(C_6H_5)_4P_4$.

tem Phenylphosphindichlorid und reinem Phenylphosphin in absolutem Äther als Lösungsmittel unter Stickstoff dargestellt.

In einem 100-ml-Kölbchen mit Rückflußkühler und Hg-Überdruckventil wurden 700 mg (1,619 mMole) TPCTP und 520 mg (6,585 mAtg) rotes, trockenes Selen unter gereinigtem Stickstoff in 50 ml absolutem Schwefelkohlenstoff gelöst.

Die Reaktionsmischung wurde darauf im Ölbad unter Lichtausschluß 8–9 Std. zum Sieden erhitzt; dabei löste sich das Selen nahezu vollständig. Nach dem Erkalten wurde die tiefgelbe Lösung über eine G_3 -Fritte (zur Entfernung von restlichem Selen) in ein Schlenk-

Rohr übergeführt, mit absolutem N_2 -gesättigtem Petroläther überschichtet, und 2–3 Tage bei -20° gehalten.

Aus der goldgelben Lösung schieden sich dabei zitronengelbe, strahlige Kristalle ab, die unter N_2 auf eine Fritte gebracht und 6–8-mal mit kleinen Anteilen absoluten Petroläthers gewaschen wurden. Anschließend wurden die Kristalle im Hochvakuum 4 Std. getrocknet. Die Verbindung ist im Schlenk-Rohr unter Stickstoff haltbar; an der Luft zerfließt sie nach wenigen Augenblicken zu einem farblosen Sirup. Mit konz. Salpetersäure erfolgt Verpuffung und Abscheidung von rotem Selen.

Die Verbindung ist gut löslich in CS_2 , C_6H_6 , C_5H_5N , $CHBr_3$, unlöslich in Petroläther, Aceton.

Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Röhrchen $71-72^\circ$.

Analyse: $(C_6H_5)_4P_4Se_4$ (748,16)

Ber. C 38,52 H 2,69 Se 42,20 P 16,56.

Gef. C 38,00 H 2,70 Se 41,84 P 16,55.

Mol.-Gew. in Benzol (kryoskopisch) 685.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. W. HIEBER danken wir für die Förderung der Arbeit; der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem „Fonds Chemie“ für Unterstützung durch Sachbeihilfen.

Zur Darstellung von 2.4.6-Trialkylthiophenolen und Bis-(2.4.6-trialkylphenyl)-disulfiden

VON WOLFGANG RUNDEL

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. 15 b, 546 [1960]; eingegangen am 14. Juli 1960)

Eine Notiz von PEARSON, CAINE und FIELD¹ über die Synthese des Bis-(2.4.6-triisopropylphenyl)-disulfids (I) veranlaßt mich, kurz über eigene Erfahrungen auf diesem Gebiet zu berichten.

Im Zusammenhang mit Versuchen zur Darstellung des 2.4.6-Tritert.butyl-thiophenols (II) wurde als Modellsubstanz u. a. auch die entsprechende Triisopropylverbindung und ihr Disulfid I auf anderem Weg und unabhängig von PEARSON und Mitarbb. gewonnen:

Ausgehend vom 2.4.6-Triisopropylanilin wurde durch Diazotierung und Umsetzen der Diazoniumverbindung mit Natriumpolysulfid-Lösung ein rohes polysulfidhaltiges I erhalten. Dessen Reduktion mit Li-alanat und erneute Oxydation mit Jod lieferte das reine I in Übereinstimmung mit den Angaben von PEARSON und Mitarbb. als gelbliche Kristalle vom Schmp. $91-91,5^\circ$ und nicht $79-79,5^\circ$ in einer Gesamtausbeute von ca. 25 Prozent. Durch Reduktion mit Li-alanat wurde daraus das Thiophenol als farblose Flüssigkeit (Sdp._{10 mm} $135-138^\circ$) erhalten, die einen 2.4-Dinitrophenylthioäther vom Schmp. $123,5^\circ$ lieferte (gelbe Nadelchen aus Äthanol).

Die Synthese der tert.butylierten Verbindung II gelang nicht auf analoge Weise. Deshalb wurde in diesem Fall vom 2.4.6-Tritert. butylbrombenzol² ausgegangen. Über dessen Grignard-Verbindung in Tetrahydrofuran³ gelangte man durch Umsetzung mit elementarem Schwefel und anschließende Reduktion mit Li-alanat

zum gesuchten Thiophenol II in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 177° (aus Äthanol; Gesamtausbeute 40 bis 50%).

$C_{18}H_{30}S$ (278,3) Ber. C 77,65 H 10,86 S 11,49.

Gef. C 77,52 H 10,56 S 11,37.

Mol.-Gew. (in Benzol): 264.

2.4-Dinitrophenylthioäther: gelbe Kristalle vom Schmp. 138° (aus Äthanol).

Auch das tert.butylsubstituierte Thiophenol II liefert bei seiner Dehydrierung, beispielsweise mit dem 2.4.6-Tritert.butylphenoxyl, noch glatt das entsprechende Disulfid (gelbe rhomboederförmige Kristalle vom Schmp. 225° aus Äthylacetat). Versuche zum Nachweis eines evtl. intermediär auftretenden „stabilen“ Schwefelradikals führten auch mit der empfindlichen Elektronenresonanz-Spektroskopie bisher zu keinem positiven Ergebnis.

In den IR-Spektren solcher alkylierten Thiophenole ist mit zunehmender Sperrigkeit der Alkylsubstituenten eine Abnahme der Intensität der S–H-Valenzschwingung bis zu deren völligem Verschwinden bei II zu beobachten. Dagegen beweist das Kernresonanzspektrum die Anwesenheit der Thiolgruppierung auch bei II.

Herrn Professor E. MÜLLER sei für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeiten, den Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen, für die Überlassung von Chemikalien herzlich gedankt.

¹ D. E. PEARSON, D. CAINE u. L. FIELD, J. org. Chemistry 25, 867 [1960].

² E. E. BETTS, L. ROSS u. C. BARCLAY, Canad. J. Chem. 33, 12 [1955]; durch Modifizierung der Vorschrift konnte die Darstellung wesentlich verbessert werden.

³ In Tetrahydrofuran konnte Fr. L. Dipl.-Chem. H. FETTEL in unserem Laboratorium die l.c.² nicht erhaltene Grignard-Verbindung glatt und in guten Ausbeuten darstellen.