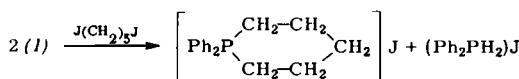


Cyclische Phosphoniumsalze

Von Asst. Prof. Dr. S. O. Grim und Dr. R. Schaaff

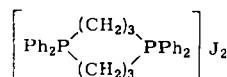
Department of Chemistry
University of Maryland, College Park, Md. (USA)

Wir haben gefunden, daß Erhitzen von Diphenylphosphin (1) mit 1,5-Dijodpentan in Acetonitril unter Rückfluß (12–16 h) in N₂-Atmosphäre Cyclopentamethylen-diphenylphosphoniumjodid (2) gibt (Ausb. 45 %, Fp = 278–279 °C). Die farblose, kristalline Verbindung zeigt keine P–H-Bande im IR-Spektrum. Möglicherweise verläuft die Reaktion über Diphenyl-5-jodpentylphosphin, das anschließend selbst quaternisiert.



(2) läßt sich mit LiAlH₄ in Tetrahydrofuran zu Cyclopentamethylen-phenylphosphin (3) und Benzol reduzieren.

Analoge Reaktion von 1,3-Dijodpropan mit (1) ergab in geringerer Ausbeute eine Verbindung (4) (Fp = 204–205 °C), deren Molekulargewicht in Nitrobenzol auf cyclische, 3 ionige dimere Struktur deutet.



Ein ähnlich cyclisches Dimere liefert 2-Bromäthyl-tert.phosphin [1]. Es ergab sich kein Anzeichen für die Existenz eines 4-gliedrigen, heterocyclischen Ringes.

Die neuen Verbindungen konnten in ihre Reinecke überführt werden.

Eingegangen am 21. Mai 1963 [Z 515]

[1] C. H. S. Hitchcock u. F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1958, 2081.

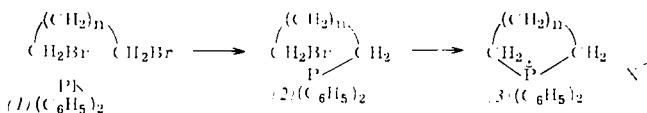
Cyclische Phosphinmethylene III [1]

1.1-Diphenyl-1-phosphabenzol

Von Dr. G. Märkl

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Bei langsamer Zugabe von Diphenylphosphin-kalium (1) [2] in Dioxan/Tetrahydrofuran zur siedenden Lösung eines ω, ω' -Dibromalkans erhält man Diphenyl- ω -bromalkylphosphine (2), die sofort innermolekular zu den cyclischen Phosphoniumsalzen (3) quaternisieren:

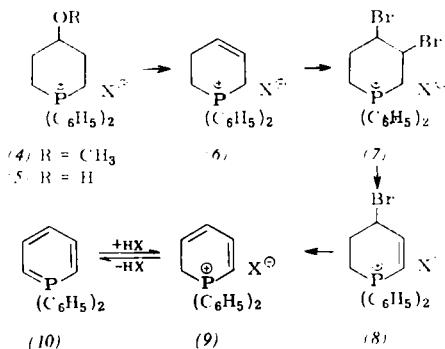


(3): n = 2, X = B(C₆H₅)₄⁻, Fp = 185–187 °C, Ausb. 77 %; n = 3, X = Br⁻, Fp = 262–263 °C, Ausb. 49 %; n = 4, X = ClO₄, Fp = 208 °C, Ausb. 36 %.

1,5-Dibrom-3-methoxy-pentan liefert das 1,1-Diphenyl-4-methoxy-1-phosphabicyclohexylbromid (4) (Fp = 220 bis 221 °C, Ausb. 46 %), die nachfolgende Ätherspaltung mit wäßrigem HBr/Eisessig den Alkohol (5) (Fp = 148–149 °C, Ausb. 58 %).

(5) läßt sich mit KHSO₄ bei 210–220 °C dehydratisieren zu dem Phosphacyclohexen-Derivat (6) (X = ClO₄, Fp = 177

bis 179 °C, Ausb. 60 %; ν_{C=C} = 1637 cm⁻¹), dessen Bromierung zu (7) in Eisessig glatt gelingt, X = ClO₄, Fp = 206 bis 208 °C, Ausb. 68 %, aus Acetonitril/Äther mit 1 Mol CH₃CN,



Fp = 178–180 °C. (7) spaltet in Dimethylformamid/Chinolin bei Raumtemperatur 1 Mol HBr ab zu 1,1-Diphenyl-4-brom-1-phosphabicyclohexen-(2) (8), X = ClO₄, Fp = 175 bis 176 °C, Ausb. 88 %, aus CH₃CN/Äther mit 1 Mol CH₃CN, ν_{C=C} = 1596 cm⁻¹. In heißer, wasserfreier Phosphorsäure wird (8) zu dem Phosphacyclohexadien (9) (X = ClO₄, Fp = 117–119 °C, ν_{C=C} = 1626, 1572, 1550 cm⁻¹) dehydrobromiert. Aus der wäßrigen Lösung von (9) scheidet sich mit verd. Natronlauge das 1,1-Diphenyl-1-phosphabenzol (10) als nicht kristallisierendes, in Wasser beständiges gelbes Pulver (λ_{max} = 409 m μ in Methanol) ab, in saurer Lösung bildet sich (9) zurück. Die geringe Basizität dieses Ringsystems steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen am 1,1-Diphenyl-1-phosphabenzol [1].

In Lösung ist (10) wie das Phosphanaphthalin-Derivat äußerst autoxydabel, es bilden sich rote und violette Phosphinmethylene ungeklärter Struktur.

Die Dehydrobromierung von (8) oder (9) mit Chinolin oder Diisopropyläthylamin [3] in siedendem Dimethylformamid führt auch in N₂-Atmosphäre über (10) hinweg zu einem tiefblauen stabilen Phosphinmethylene (λ_{max} = 634 m μ in Methanol) (neben geringen Anteilen roter Verbindungen), dessen Strukturaufklärung im Gange ist.

Eingegangen am 22. Mai 1963 [Z 510]

[1] II. Mitteilung: G. Märkl, Angew. Chem. 75, 168 (1963).

[2] K. Issleib u. H. O. Fröhlich, Z. Naturforsch. 14b, 349 (1959); K. Issleib u. A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 1118 (1959).

[3] S. Hünig u. M. Kiessl, Chem. Ber. 91, 380 (1958).

Isomerisierung von 1,3-Diphenyl-2,2-dichloraziridin

Von Prof. Dr. H. W. Heine und Amos B. Smith III

Department of Chemistry, Bucknell University, Lewisburg, Pennsylvania (USA) und

Institut für organische Chemie der Universität Köln

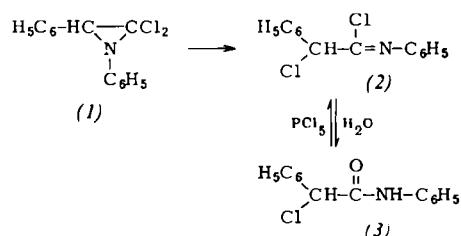
Instabile gem.Dichlorcyclopropane, die rasch zu 2,3-Dichlor-1-en-Systemen isomerisieren, sollen bei der Reaktion von Dichlorcarben mit Cyclobuten [1] und Benzofuran [2] als Zwischenstufen auftreten. Daß gem.Dihalogen-cyclopropane tatsächlich so isomerisieren können, ist kürzlich gezeigt worden [3] (6,6-Dibrom[3.1.0]hexan → 2,3-Dibromcyclohexen).

Wir möchten über das erste Beispiel einer ähnlichen Isomerisierung eines Aziridins berichten. Zwei Gramm 1,3-Diphenyl-2,2-dichloraziridin (1) [4] wurden 24 h in 20 ml Toluol gekocht. Nach dem Abdampfen des Toluols im Vakuum ergab die Reinigung des Produktes durch rasche Destillation in

einer Mikrodestillationsapparatur N-Phenyl- α -phenyl- α -chloracetamidoylchlorid (2), $K_p = 146$ bis $148\text{ }^{\circ}\text{C}/0,2\text{ Torr}$. Man muß sehr schnell destillieren, und die Destillationssäule muß kurz sein; anderenfalls verkohlt das Produkt. Hydrolyse des ölichen Destillates ergab mit 95 % Ausbeute α -Chlor- α -phenylacetanilid (3). Dessen Behandlung mit PCl_5 führt zu (2) zurück. Gleichzeitig bilden sich geringe Mengen einer Verunreinigung (zwei zusätzliche Banden im IR-Spektrum), die sich durch Destillation nicht entfernen ließen.

Das IR-Spektrum von (2) enthält eine Bande bei 1680 cm^{-1} . Sie liegt im Gebiet der Imidchlorid-Absorption (N-Methylbenzimidoylchlorid: 1678 cm^{-1}). Die Bande bei 737 cm^{-1} , die Fields und Sandri [4] der CCl_2 -Gruppe des Dichloraziridins zuschrieben, ist im Spektrum des rohen Acetamidoylchlorids noch zu erkennen, fehlt aber im Spektrum des destillierten Produktes.

1,3-Diaryl-2,2-dichloraziridine lagern sich in Wasser in α -Chlor- α -phenylacetanilide um [4,5]. Imidchloride vom Typ (2) könnten dabei Zwischenprodukte sein.



Ein eingegangen am 27. Mai 1963 [Z 513]

[1] E. Vogel u. H. Kiefer, unveröffentlicht. Vgl. E. Vogel, Angew. Chem. 74, 829 (1962).

[2] W. E. Parham, C. G. Fritz, R. W. Soeder u. R. M. Dodson, J. org. Chemistry 28, 577 (1963).

[3] J. Sonnenberg u. S. Winstein, J. org. Chemistry 27, 748 (1962).

[4] E. K. Fields u. J. M. Sandri, Chem. and Ind. 1959, 1216.

[5] A. G. Cook u. E. K. Fields, J. org. Chemistry 27, 3686 (1962).

Einfache Synthese von Alkoxy-cyclopropanen

Von Doz. Dr. U. Schöllkopf und Dipl.-Chem. J. Paust

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Alkoxy-cyclopropane (1) erhielten wir in guten Ausbeuten durch Umsetzung von Dichlormethyl-alkyläthern [1] in Olefinen bis zum positiven Gilman-Test mit (ätherischem) Methylolithium. Das Methylolithium muß aus Methyljodid hergestellt sein, d.h. Lithiumjodid enthalten.

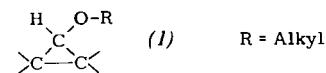
Tabelle 1. Alkoxy-cyclopropane ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{n-C}_6\text{H}_{13}$)

Olefin	$^{\circ}\text{C}$	Produkt	% Ausb. R	% Ausb. R'
Isobuten	-10	1,1-Dimethyl-2-alkoxy-cyclopropan	55	79
Cyclohexen	+25	exo/endo-7-Alkoxy-norcaran [a]	32	36
	-10		32	
trans-Buten-(2)	-10	trans-1,2-Dimethyl-3-alkoxycyclopropan	52	
cis-Buten-(2)	-10	exo/endo-cis-1,2-Dimethyl-3-alkoxycyclopropan [b]	49	
Butadien	-5	exo/endo-1-Vinyl-2-alkoxycyclopropan	65	76
Cyclopentadien	-5	exo/endo-6-Alkoxy-bi-cyclo-[3.1.0]-hexen-(2) [b]	50	65

[a] exo-Addukt in größerer Ausbeute (NMR-Spektren).

[b] endo-Addukt in größerer Ausbeute (NMR-Spektren).

Sehr wahrscheinlich wird ein Chloratom des Dichlormethyl-alkyläthers nucleophil gegen Jod ausgetauscht, worauf mit Methylolithium ein Halogen-Metall-Austausch zum Lithium-chlormethyl-alkyläther folgt und dann der Zersfall zu Alkoxycarben und Lithiumchlorid. Das Carben addiert sich anschließend an die olefinische Doppelbindung [2].



Die Cyclopropan-Bildung vollzieht sich stereospezifisch als cis-Addition.

Beispiel: Darstellung von 1-Vinyl-2-n-hexoxy-cyclopropan. Zu 18,5 g (0,1 Mol) Dichlormethyl-n-hexyl-äther in 100 ccm Butadien tropft man bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 2 Stdn. 0,14 Mol ätherisches Methylolithium (aus Methyljodid, 1,2 n Lösung). Nach Hydrolyse mit 100 ccm Wasser trennte man die ätherische Schicht ab, wusch gründlich mit Wasser und trocknete über Calciumchlorid. Durch Destillation erhielt man 12,7 g 1-Vinyl-2-n-hexoxy-cyclopropan, $K_{p65} 122\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Isomerenverhältnis $\approx 1,3:1$).

Ein eingegangen am 27. Mai 1963 [Z 517]

[1] H. Gross et al., Chem. Ber. 94, 544 (1961).

[2] Vgl. U. Schöllkopf et al., Tetrahedron Letters (London) 1962, 241.

Die Isomerie der 1,3,4-Oxdiazoline

Von Priv.-Doz. Dr. E. Fahr, Dipl.-Chem. K. Döppert und Dr. F. Scheckenbach

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Die aus Diazofluoren und α,α' -Dicarbonyl-azo-Verbindungen [1,2] sowie durch Umsetzen der Silbersalze (1) mit Acylchloriden [3] darstellbaren 1,3,4-Oxdiazoline (2) zeigen eine neuartige Form der Ring-Ketten-Isomerie. So geben die im festen Zustand als Oxdiazoline (2a) vorliegenden, aus Diazofluoren und Azodicarbonsäureestern entstehenden Substanzen in Lösung ein von der DK des Lösungsmittels abhängiges Gleichgewicht zwischen der Oxdiazolin-Form (2a) und der Azomethin-imin-Form (3a) [4] (für $\text{R}''=\text{C}_2\text{H}_5$ in Dichlormethan/n-Heptan isosbestische Punkte bei 242 und 263 μm ; spezifische Bandenlagen im IR (CCl_4): Oxdiazolin-Form 5,85 und 5,98 μ , Azomethin-imin-Form 5,62, 5,74, 6,08 μ). Mit zunehmender DK des Lösungsmittels verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der Azomethin-imin-Form, die z.B. mit Diphenylketen als (4) abgefangen werden kann. Oberhalb $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ beginnt die irreversible Umwandlung in die Hydrazodicarbonsäureester (5a), die vermutlich über den Zwischenzustand (6) abläuft [5]. Die aus (1a) und Acetylchlorid sowie (1b) und Chlorkohlensäure-äthylester zugänglichen Oxdiazoline (2b) und (2c) lagern sich gleichfalls irreversibel in das aus (7a) und Chlorkohlensäure-äthylester darstellbare (5b) um. Anders verläuft dagegen die Isomerisierung von (2d) (dargestellt aus (1b) und Acetylchlorid), das sich beim Erwärmen reversibel über (3b) und (6) in das durch Umsetzen von (7a) mit Acetylchlorid zugängliche Hydrazon (8a) umlagert. (8a) geht bei Raumtemperatur langsam wieder in (2d) über. Bei (2e) führt die Umlagerung über (3c) \rightarrow (6) \rightarrow (8b) \rightarrow (9) \rightarrow (3d) zu (2f), das selbst in der Schmelze nicht isomerisiert. (2e) läßt sich aus (1b) und Benzoylchlorid, (2f) aus (1c) und Acetylchlorid darstellen. (8b) ist so instabil, daß es sich bei der Darstellung aus (7b) und Acetylchlorid sofort in (2f) umlagert. (2g) ist sehr beständig. Nur in der Schmelze bildet sich in geringem Maße die Azomethin-imin-Form (3e). Diphenylketen addiert sich an (2g) zu (10), das bei der Alkali-Behandlung (2g) zurück liefert.

Das verschiedenartige Verhalten des Silber- und des Kaliumsalzes der Monoacylhydrazone bei der Acylierung ist, wie die IR-spektroskopische Untersuchung der Salze gezeigt hat,