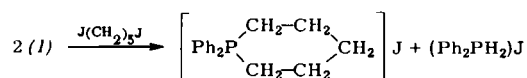


Cyclische Phosphoniumsalze

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

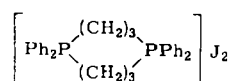
Department of Chemistry
University of Maryland, College Park, Md. (USA)

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 Reineckate überführt werden.

Eingegangen am 21. Mai 1963 [Z 515]

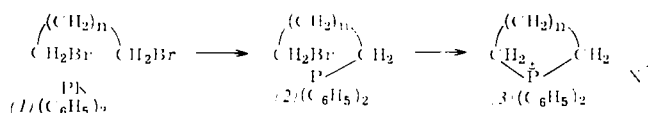
[1] C. H. S. Hitchcock u. F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1958, 2081.

Cyclische Phosphinmethylen 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:

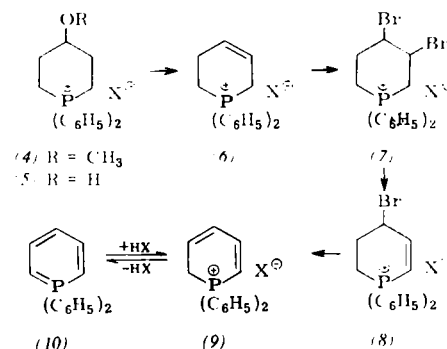


(3): n = 2, X = B(C₆H₅)₄[−], Fp = 185–187 °C, Ausb. 77 %; n = 3, X = Br[−], Fp = 262–263 °C, Ausb. 49 %; n = 4, X = ClO₄[−], Fp = 208 °C, Ausb. 36 %.

1,5-Dibrom-3-methoxy-pentan liefert das 1,1-Diphenyl-4-methoxy-1-phospha-cyclohexylumbromid (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-phospha-cyclohexen-(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-phospha-benzol (10) als nicht kristallisierendes, in Wasser beständiges gelbes Pulver (λ_{max} = 409 mμ 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-phospha-naphthalin [1].

In Lösung ist (10) wie das Phosphanaphthalin-Derivat äußerst autoxydabel, es bilden sich rote und violette Phosphinmethylen 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 Phosphinmethylen (λ_{max} = 634 mμ 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. Kiessel, 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