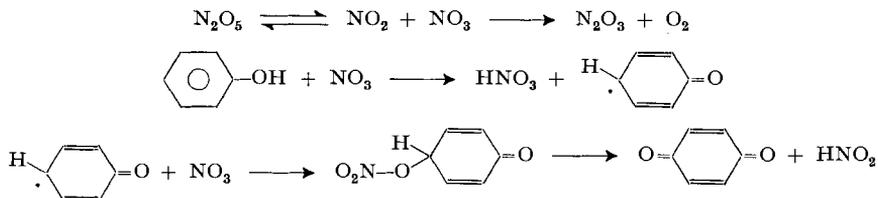


Cette réaction secondaire est probablement une conséquence de la formation de pentoxyde d'azote (ou d'un de ses précurseurs) comme nous l'avons déjà suggéré pour expliquer le dégagement de vapeurs nitreuses. Ainsi, au cours de la réaction (1), le nitrophénol formé peut neutraliser une partie des ions phénoxyde libérés; le sel intermédiaire de quasi-phosphonium nitré réagit alors avec les ions nitrate présents pour donner le pentoxyde d'azote. Celui-ci se décompose selon un mécanisme radicalaire [2] au cours duquel le phénol peut être oxydé de la façon suivante:

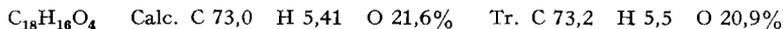


Il est intéressant de remarquer que deux protons se forment au cours de cette réaction; ceux-ci peuvent neutraliser deux équivalents d'ions phénoxyde par molécule de quinone, ce qui correspond au composé d'addition isolé. D'autre part, lors de la décomposition du nitrate de triphénoxydiméthylphosphonium par un alcool, du phénol seul est libéré; nous observons effectivement dans ce cas la formation d'une quantité légèrement plus importante de complexe phénol-hydroquinone.

Détails expérimentaux. — *Séparation du complexe phénol-benzoquinone:* a) *Après décomposition spontanée du nitrate de triphénoxydiméthylphosphonium:* 45,2 g (0,1 mole) d'iodure de triphénoxydiméthylphosphonium dissous dans 150–200 ml d'acétonitrile refroidi à environ -40° sont traités goutte à goutte avec agitation par une solution de 17 g (0,1 mole) de nitrate d'argent dans 100 ml d'acétonitrile. Après la fin de l'addition, on laisse la température remonter lentement. A -5° la solution claire noircit brusquement avec brusque dégagement de chaleur. Après une nuit de repos, on filtre l'iodure d'argent et évapore le solvant, puis distille le résidu sous vide: la première fraction de distillation consiste en *o*-nitrophénol qui se condense d'abord dans le réfrigérant et est fortement coloré en rouge. Cette coloration s'atténue peu à peu au cours de la distillation, car la substance rouge, plus volatile, a tendance à se déposer dans la tuyauterie d'aspiration; elle est finalement retenue dans la trappe refroidie à -80° par un mélange d'acétone et de neige carbonique. On recueille de cette façon 0,2 à 0,3 g (2–3%, basé sur un équivalent de phénol) du complexe qui est ensuite purifié comme indiqué plus loin.

b) *Après la décomposition du nitrate de triphénoxydiméthylphosphonium par un alcool:* A la solution de nitrate de triphénoxydiméthylphosphonium obtenue comme ci-dessus, on ajoute aux alentours de -40° , 20 ml de méthanol (0,5 mole, 5 équivalents)²⁾. On laisse remonter la température; on n'observe pas la réaction brutale décrite plus haut. Après une nuit, la solution brune est filtrée, le solvant, évaporé, et le résidu, distillé sous vide.

La première fraction consiste en deux équivalents de phénol (Eb. $55\text{--}60^\circ/0,8$ Torr) dont la plus grande partie se condense dans le ballon récepteur, accompagné du complexe rouge retenu par la trappe. Un agglomérat formé de cristaux de phénol et de ceux du complexe (2–4 g) extrait de la trappe, est ensuite placé entre deux feuilles de papier filtre légèrement chauffées. Le phénol (F. 41°) est absorbé par le filtre, ce qui permet de séparer 0,5 à 1,5 g de complexe suffisamment pur pour être soumis à une purification plus poussée par sublimation. Après deux sublimations à $40^\circ/0,01$ Torr et une recristallisation dans l'éther de pétrole le complexe fond en tube capillaire à $71\text{--}72^\circ$ (litt. [3]: F. 71°).



²⁾ Des résultats similaires ont été obtenus avec l'éthanol et le butanol.

Le complexe est extrêmement volatil, et soluble dans tous les solvants usuels. Son spectre IR. est virtuellement identique à ce qu'est celui du phénol superposé à celui de la benzoquinone. La fréquence d'absorption des groupes carbonyle de la quinone est abaissée d'environ 50 cm^{-1} . Le spectre de résonance magnétique protonique présente une bande complexe entre $\tau = 2,5$ et $3,3$ d'intensité relative 7, représentant les 10 protons benzéniques et les 4 protons vinyliques. Un singlet d'intensité relative approximativement 1 à $\tau = 4,5$ représente les 2 protons phénoliques.

Nous remercions le Dr E. A. C. LUCKEN de l'interprétation des résultats de résonance magnétique nucléaire, et M. G. SALVADORI, de sa collaboration.

SUMMARY

In the course of the decomposition of triphenylphosphonium nitrate, the adduct of two molecules of phenol with one molecule of benzoquinone was isolated in small yields. The benzoquinone is probably produced by radical oxidation of phenol by nitrogen pentoxide, itself produced by reaction between nitrate ions and the quasi-phosphonium nitrate, postulated as an intermediate in the main reaction leading to a mixture of *o*- and *p*-nitrophenols.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. F. HUDSON & P. A. CHOPARD, *Helv.* **45**, 1137 (1962).
- [2] R. A. OGG, *J. chem. Physics* **15**, 337 (1947).
- [3] H. WICHELHAUS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **5**, 249 (1872).

214. Reversible Umlagerung eines *cis*-2-Vinyl-cyclopropyl-formaldehydes zu einem Dihydrooxepin

Vorläufige Mitteilung

von Max Rey und André S. Dreiding

(12. XI. 65)

Cis-1,2-Divinylcyclopropane (I) verwandeln sich schnell und irreversibel in 1,4-Cycloheptadiene (II) [1]. Eine entsprechende COPE-Umlagerung von 2-Vinylcyclopropyl-formaldehyden (IV) zu 2,5 Dihydrooxepinen (V) wurde bisher nicht beobachtet [2]; unter forcierten Bedingungen entstanden (auch aus III) nur 3-Cyclopentenyl-formaldehyde (VI). Ein Stickstoffanalogen von IV wurde als Zwischenprodukt postuliert, um die Bildung eines Dihydroazepins zu erklären [3].

Bei der Herstellung [4] von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-yl-endo-formaldehyd (VII) sind wir auf eine schnelle und reversible Umlagerung vom Typ IV \rightleftharpoons V gestossen: Nach sorgfältiger Reinigung (Produkte chromatographisch einheitlich) enthielten unsere Präparate von VII immer noch etwa 30% des valenzisomeren 2-Oxa-bicyclo[3.2.1]octa-3,6-diens (VIII), das sich im *NMR*-Spektrum auf folgende Weise bemerkbar machte (das beobachtete Spektrum des Gemisches wird hier so berichtet, als ob die zwei Substanzen VII und VIII rein wären; für die entsprechenden Signale wurde, sofern separat bestimmbar, jeweils ein Intensitätsverhältnis von etwa 7:3 ausge-