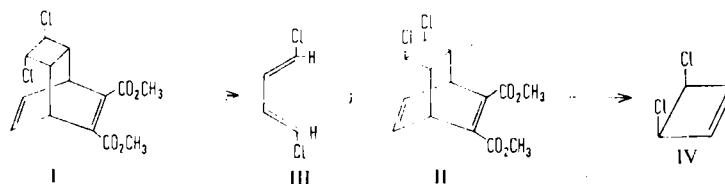


Zum dimeren Cyclobutadien

Von Prof. Dr. C. D. Nenitzescu, Dr. Margarete Avram, Ing. Elise Marica, Ing. I. G. Dinulescu und Pharm. G. Mateescu

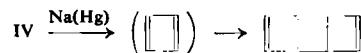
Chemisches Forschungsinstitut der Akademie der R. V. R., Bukarest

Bei der Diels-Alder-Reaktion des Cyclooctatetraen-dichlorids mit Acetylencarbonsäure-dimethylester entsteht neben dem Addukt I ($F_p = 126^\circ\text{C}$) [1] eine zweite Verbindung ($F_p = 91^\circ\text{C}$), isomer vermutlich aufgrund von cis-trans-Stellung der Chloratome (II), was mit den IR-Spektren der beiden Verbindungen in Einklang ist. Bei der thermischen Spaltung von I bildet sich, neben Phthalsäureester, überwiegend



das feste trans-trans-1,4-Dichlorbutadien (III; $F_p = 37\text{--}38^\circ\text{C}$) von Criegee [2]. II gibt bei der thermischen Zersetzung ein flüssiges Produkt ($K_p = 34^\circ\text{C}$), welches sich als 1,2-Dichlor-cyclobuten-(3) erwies, da es bei der Ozonspaltung meso-Dichlorbernsteinsäure lieferte.

Das flüssige Produkt (IV) liefert, beim Schütteln mit 1-proz. Natriumamalgam, in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur, das Dimere des Cyclobutadiens, C_8H_8 (Ausb. ca. 30 %).



Dieses wurde durch IR-Spektrum [3], Überführung in den Silbernitrat-Komplex, $C_8H_4 \cdot AgNO_3$ [4], Elementaranalyse und IR-Spektrum des letzteren [5], identifiziert. Unter denselben Bedingungen mit Natriumamalgam behandelt bleibt das feste 1,4-Dichlorbutadien zum größten Teil unverändert.

eingegangen am 1. Oktober 1962 [Z 358]

[1] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).

[2] R. Criegee, W. Hörauf u. W. D. Schellenberg, Chem. Ber. 86, 126 (1953).

[3] M. Avram, G. Mateescu, I. G. Dinulescu, E. Marica u. C. D. Nenitzescu, Tetrahedron Letters, Nr. 1, 21 (1961).

[4] M. Avram, E. Marica u. C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 92, 1088 (1959).

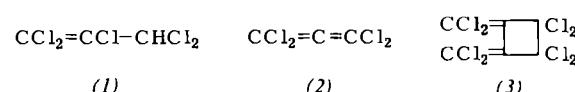
[5] H. P. Fritz, J. F. W. McOmie u. N. Sheppard, Tetrahedron Letters, Nr. 26, 35 (1960).

Perchlor-propadien-(1,2), ein hochreaktives Allen

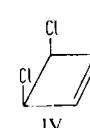
Von Prof. Dr. A. Roedig, Dr. G. Märkl und Dipl.-Chem. B. Heinrich

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Die Dehydrochlorierung von 3-H-Pentachlorpropen-(1) (1) mit KOH in sied. Toluol oder besser mit $NaNH_2$ in flüss. Ammoniak [1] führt zu (3) ($F_p 93^\circ\text{C}$) [2, 3]:



Das intermediäre Auftreten von (2) konnte nun durch dessen Synthese bewiesen werden. Wird die Dehydrochlorierung nach [1] bei -75°C in Propan-Verdünnung vorgenommen, so daß die Reaktion hauptsächlich an der Grenzfläche Propan/Ammoniak verläuft, so läßt sich die Bildung von (3) völlig zugunsten von (2) unterdrücken. Nach dem Eindampfen der Propan-Lösung im Vakuum bei -75°C erhält man quantitativ Perchlor-propadien-(1,2) (2) als nahezu farbloses Pulver. (2) ist bei dieser Temperatur praktisch unbegrenzt haltbar; nach Entfernung der Kühlung erfolgt rasch in einer stark exothermen Reaktion unter Verflüssigung und Aufsieden Dimerisation zu fast reinem (3). Bei -30°C ist die Reaktion nach etwa 90 min beendet. Das sehr linienarme IR-Spektrum von (2) bei -50°C zeigt die für Allene charakteristische Valenzschwingungsbande bei $5,09 \mu$. Die Reinheit von (2) wurde außerdem durch eine Tieftemperaturchlorierung bewiesen,



die ausschließlich zu Perchlor-propen ($K_{p11} = 93\text{--}94^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,5480$) führte. Mit Cyclopentadien läßt sich (2) bei tiefer Temperatur umsetzen, ohne daß die Dimerisierung zu (3) abläuft. Das Reaktionsprodukt $C_8H_6Cl_4$ ($F_p = 43,5$ bis 45°C) hat die Zusammensetzung des zu erwartenden Dien-Adduktes.

Die Reaktivität von (2) übertrifft die aller bisher bekannten Allene um ein Vielfaches. Diese ungewöhnliche Reaktivität steht im Gegensatz zu den bekannten Desaktivierungs- und Stabilisierungseffekten, welche die Perchlorsubstitution gewöhnlich auf C=C-Doppelbindungssysteme ausübt.

Anmerk. b. d. Korrektur: Inzwischen wurde uns eine Mitteilung von K. Pilgram und F. Korte (Tetrahedron Letters 1962, 883) bekannt, wonach (2) auch durch Gasphasendehydrochlorierung von (1) allerdings weniger rein erhältlich ist.

Eingegangen am 19. November 1962 [Z 394]

[1] Dipl.-Arbeit F. Bischoff, Univers. Würzburg (1954).

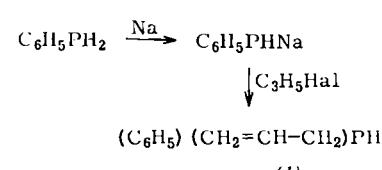
[2] A. Roedig u. F. Bischoff, Naturwissenschaften 49, 448 (1962).

[3] J. Brandmüller, E. Ziegler u. A. Roedig, Naturwissenschaften 49, 466 (1962).

Phenyl-allyl-phosphin

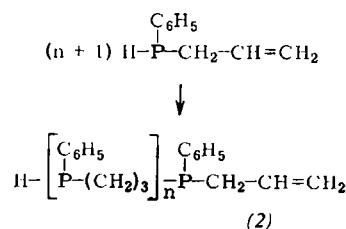
Von Dr. E. Steininger und Dr. M. Sander
Battelle-Institut e. V., Frankfurt/Main

Es ist erstmals gelungen, ein ungesättigtes sekundäres Phosphin herzustellen. In bekannter Weise [1] wurde aus Phenylphosphin und Natrium in Äther das Phenylmononatriumphosphid hergestellt und mit Allylchlorid oder -bromid umgesetzt.



Das Phenyl-allyl-phosphin konnte zunächst nicht isoliert werden. Erst als nach der Herstellung von (1) das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen wurde, konnte es in gutem Vakuum in 45–50 % Ausbeute erhalten werden ($n_D^{20} = 1,5734$),

$K_{p0,1} = 57^\circ\text{C}$). Beim Lagern tritt selbst bei 0°C , allmählich Polyaddition des Phosphins mit sich selbst zu (2) ein:



Die Polyaddition verläuft rasch beim Erwärmen oder im kurzweligen Licht. Bei der Destillation von (1) tritt daher stets (2) als Nebenprodukt auf.

Eingegangen am 14. November 1962 [Z 391]

[1] F. Pass, E. Steininger u. H. Schindlbauer, *Mh. Chem.* 90, 792 (1959).

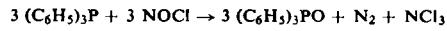
Zur Quaternierung von Triphenylphosphin

Von Priv.-Doz. Dr. D. Klamann und Dr. P. Weyerstahl

ESSO-Forschungslaboratorien Hamburg-Harburg

Eine Mitteilung [1] über die Reaktion von Trimethylphosphin mit NO veranlaßt uns, über einige Umsetzungen von Triphenylphosphin (1) zu berichten.

Bei der Reaktion von (1) mit NOCl in Äther bei tiefen Temperaturen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß erhielten wir quantitativ Triphenylphosphinoxyd; ein quaternäres Salz konnte selbst bei -50°C nicht gefaßt werden. Daneben entstand außer Stickstoff NCl_3 , das durch Siedeverhalten und Reaktion mit NH_4OH nachgewiesen wurde. Die Reaktion von (1) mit NOCl verläuft somit im Sinne der Gleichung



Eine Quaternierung von (1) tritt bei der Umsetzung mit Tosylaten ein. Besonders eignen sich niedere Alkyltosylate sowie Benzyltosylat. Beim n-Octyltosylat ist die Oxydation von (1) bereits wieder gegenüber der Quaternierung begünstigt.

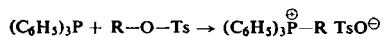


Tabelle 1. Triphenylalkylphosphonium-tosylate $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{R}^+-\text{TsO}^-$

R	Fp [°C]	% Ausb.
CH_3	139,5–140,5	80
C_2H_5	93–94	87
n- C_4H_9	140,5–142	44
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$	172,5–173,5	92

Die Phosphoniumtosylate sind einer normalen Wittig-Reaktion zugänglich; aus Benzyl-triphenylphosphoniumtosylat und Cyclohexanon z. B. erhielten wir in guter Ausbeute Benzyliden-cyclohexan [2].

Eingegangen am 25. Oktober 1962 [Z 390]

[1] M. Halman u. L. Kugel, *J. chem. Soc. (London)* 1962, 3272.
[2] G. Wittig u. W. Haag, *Chem. Ber.* 88, 1654 (1955).

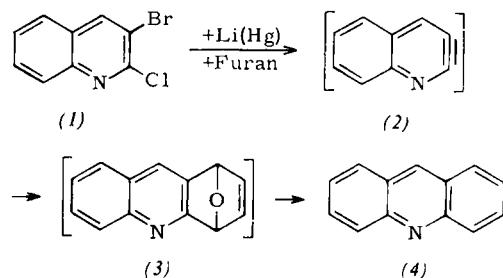
Über intermediäres Auftreten von 2,3-Dehydrochinolin

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann und cand. chem. K. Udluft

Institut für Organische Chemie der TH Darmstadt

Während andere Versuche, 2,3-Dehydrochinolin als Intermediärprodukt nachzuweisen, negativ verliefen [1], war die Anwendung der Arin-Nachweismethode von G. Wittig und

L. Pohmer [2] auf 2-Chlor-3-brom-chinolin [3] (1) erfolgreich: Beim 5-tägigen Schütteln einer Furan-Lösung der Base (1) mit Lithiumamalgam bei Raumtemperatur bildete sich eine geringe Menge Acridin (4), das analog zur Bildung von Isochinolin [4] und Phenanthridin [1] aus 4-Chlor-3-brom-pyridin bzw. -chinolin über die Zwischenstufen 2,3-Dehydrochinolin [5] (2) und 1,4-Dihydro-acridin-1,4-endoxyd (3) entstanden sein dürfte.



Das Acridin wurde durch zweidimensionale Papier- und Dünnschichtchromatographie sowie durch vergleichende Chromatographie der beim Belichten entstehenden Zersetzungprodukte eindeutig identifiziert und nach Anreicherung durch Säulenchromatographie in Form seines – nicht ganz rein erhaltenen – Chloroaurats in 0,1-proz. Ausbeute isoliert.

Als 2,3-Dichlor-chinolin an Stelle von (1) mit Lithiumamalgam und Furan umgesetzt wurde, konnte kein Acridin im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden.

Eingegangen am 12. November 1962 [Z 388]

[1] Th. Kauffmann, F.-P. Boettcher u. J. Hansen, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

[2] *Chem. Ber.* 89, 1334 (1956).

[3] Ch. Kaneko, *Chem. pharmac. Bull. (Tokyo)* 7, 276 (1959).

[4] Th. Kauffmann u. F.-P. Boettcher, *Chem. Ber.* 95, 949 (1962).

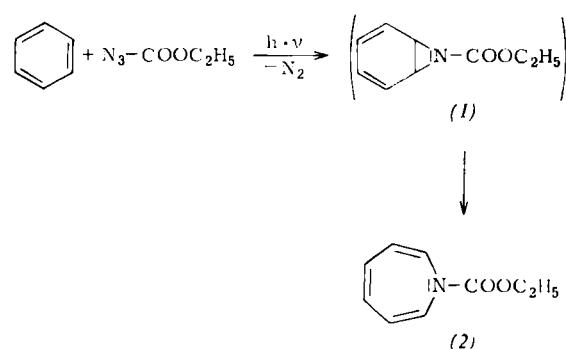
[5] R. J. Martens u. H. J. den Hertog, *Tetrahedron Letters (London)* 15, 643 (1962), konnten kürzlich bei der Umsetzung von 2-Chlor-3-brom-pyridin mit Lithiumamalgam und Furan gas-chromatographisch die Bildung von Chinolin nachweisen und so das intermediäre Auftreten von 2,3-Dehydropyridin wahrscheinlich machen.

N-Carbäthoxy-azepin

Von Prof. Dr. K. Hafner und Dr. C. König

Institut für Organische Chemie der Universität München

Durch UV-Bestrahlung einer Lösung von Azido-carbonsäureäthylester in Benzol erhielten wir in ca. 70-proz. Ausbeute das N-Carbäthoxy-azepin (2) als beständiges gelbes Öl vom $K_{p20} = 130^\circ\text{C}$ ($\lambda_{\text{max}} 208$ (4,44), 330 (2,72) $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon$) in n-Hexan).



Die neuartige Ringerweiterungsreaktion gleicht der photochemischen Umsetzung des Benzols mit Diazomethan zum Cycloheptatrien. An Stelle des Methylens reagiert hier das