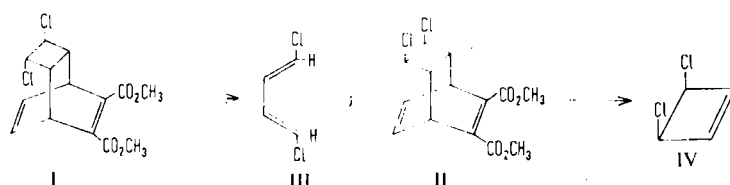


Zum dimeren Cyclobutadien

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

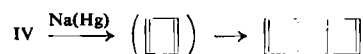
Chemisches Forschungsinstitut der Akademie der R. V. R., Bukarest

Bei der Diels-Alder-Reaktion des Cyclooctatetraen-dichlorids mit Acetylen-carbonsäure-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; $F_p = 37-38^\circ\text{C}$) von Criegee [2]. II gibt bei der thermischen Zersetzung ein flüssiges Produkt ($K_p = 34^\circ\text{C}$), welches sich als 1,2-Dichlorcyclobuten-(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, $\text{C}_4\text{H}_4 \cdot \text{AgNO}_3$ [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]

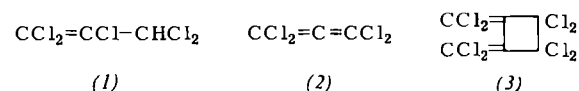
- [1] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).
- [2] R. Criegee, W. Hörauf u. W. D. Schellenberg, Chem. Ber. 86, 126 (1953).
- [3] M. Avram, G. Mateescu, I. G. Dinulescu, E. Marica u. C. D. Nenitzescu, Tetrahedron Letters, Nr. 1, 21 (1961).
- [4] M. Avram, E. 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) (I) 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 ($K_{p11} = 93-94^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,5480$) führte. Mit Cyclopentadien läßt sich (2) bei tiefer Temperatur umsetzen, ohne daß die Dimerisierung zu (3) abläuft. Das Reaktionsprodukt $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_4$ ($F_p = 43,5$ 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]

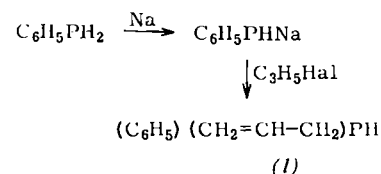
- [1] Dipl.-Arbeit F. Bischoff, Univers. Würzburg (1954).
- [2] A. Roedig u. F. Bischoff, Naturwissenschaften 49, 448 (1962).
- [3] J. Brandmüller, E. Ziegler u. A. Roedig, Naturwissenschaften 49, 466 (1962).

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 ($n_D^{20} = 1,5734$,