

	X	Fp [°C]	Ausb. [%]
(a)	N-NH ₂	176 (aus Benzol)	45
(b)	N-N(CH ₃) ₂	89 (aus Petroläther)	70
(c)	N-NHC ₆ H ₅	136 (aus Cyclohexan)	69

Ausbeute nach Kristallisation aus Methanol 60 %. (1d) ist damit besser zugänglich als Tetrabrom-diazo-cyclopentadien [3]. (1d) reagiert wie Diazo-cyclopentadien [4] mit Verbindungen des dreiwertigen Phosphors und liefert in Cyclohexan bei 20 °C die Addukte (1e), X = N-N=P(C₆H₅)₃, Fp = 132 °C (Zers.), und (1f), X = N-N=P[N(CH₃)₂]₃, Fp = 113 °C, in 76- bzw. 98-proz. Ausbeute.

Die Lösung von (1d) in Essigsäure ist bis gegen 80 °C ziemlich stabil, oberhalb 100 °C erfolgt zügige Stickstoff-Abspaltung. Mit Chloral entsteht bei 100–120 °C unter zusätzlicher Kohlenoxyd-Abspaltung ein kristallines Produkt (Kp = 80 bis 85 °C/0,1 Torr; Fp = 62 °C) in 48-proz. Ausbeute. Nach dem Kernresonanzspektrum scheint es 5-Trichlormethyl-1,2,3,5-tetrachlorcyclopenta-1,3-dien oder die 1,2,4,5-Tetrachlor-Verbindung zu sein.

Eingegangen am 4. März 1964 [Z 699]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] (1a) ist unabhängig von A. Hausweiler erhalten worden (persönliche Mitteilung).

[2] A. Roedig u. L. Hörring, Chem. Ber. 88, 2003 (1955).

[3] D. J. Cram u. R. D. Partos, J. Amer. chem. Soc. 85, 1273 (1963); W. v. E. Doering u. C. H. De Puy, J. Amer. chem. Soc. 75, 5955 (1953).

[4] F. Ramirez u. St. Levy, J. org. Chemistry 23, 2036 (1958).

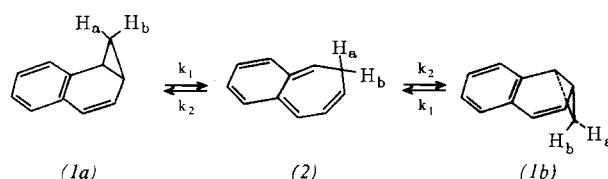
Nachweis einer Norcaradien-Cycloheptatrien-Valenztautomerie durch Kernresonanz-Spektroskopie

Von Prof. Dr. Emanuel Vogel, cand. chem. D. Wendisch und Dr. W. R. Roth

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Herrn Professor H. Meerwein zum 85. Geburtstag gewidmet

Die Höhe der Norcaradien [1] und Cycloheptatrien trennenden Energieschwelle ist noch unbekannt und die Annahme einer Valenztautomerie zwischen den beiden Isomeren somit hypothetisch. Beim Benzo-norcaradien ermöglichte die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums, die gesuchte Energiebarriere zu ermitteln. Benzo-norcaradien* (1) [2] entsteht bei der Addition von Methylen an Naphthalin als stabiles Produkt. Sein NMR-Spektrum zeigt außer den Signalen der vier aromatischen Protonen ein Dublett bei 3,83 τ (zwei olefinische Protonen), ein Multiplett bei 7,83 τ (Benzylproton), ein komplexes Multiplett bei 8,33 τ (Allylproton) und den bei-



den Methylenprotonen zuzuordnende Multipletts bei 8,70 und 10,35 τ . Beim Erhitzen verlieren die Methylenprotonen zunächst ihre Feinstruktur, verbreitern sich dann mehr und mehr, um bei 180 °C zu einer einheitlichen flachen Absorp-

tionsbande zu verschmelzen, die in der Mitte (9,54 τ) zwischen den ursprünglich vorhandenen Signalen angeordnet ist. Weitere Temperatursteigerung verleiht der zwei Protonen entsprechenden neuen Bande zunehmende Schärfe. Die übrigen Signale behalten ihre Lage bei.

Diese Veränderungen im Spektrum sind völlig reversibel und lassen sich durch ein Gleichgewicht zwischen den Antipoden (1a) und (1b) erklären, das sich schnell einstellt. Dabei tauschen die Protonen H_a und H_b formal ihre Plätze. Die Lage der NMR-Signale von H_a und H_b ist von der Geschwindigkeit der Inversion (1a) \leftrightarrow (1b) abhängig.

Nach Gutowsky und Holm [3] erhält man die Geschwindigkeitskonstante eines solchen Protonenaustausches durch die Gleichung

$$k = \pi (\delta - \Delta) / \sqrt{2}$$

wobei δ die chemische Verschiebung der beiden Protonen bei unendlich kleiner Austauschgeschwindigkeit und Δ den Frequenzabstand ihrer Signale bei der Beobachtungstemperatur bedeutet. Auf diese Weise wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung (1a) \geq (1b) zwischen 150 und 180 °C bestimmt; Auswertung nach der Arrhenius-Gleichung lieferte die Aktivierungsparameter $E_a = 19,4$ kcal/Mol und $A = 6,2 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ [4].

Die Isomerisierung (1a) \leftrightarrow (1b) ist als Folge eines Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewichts zu betrachten, das seine Existenz in der Interkonvertierbarkeit der Antipoden (1a) und (1b) offenbart [5]. Unter der begründeten Annahme, daß $k_2 \gg k_1$ (die Konzentration von (2) bleibt unter der durch NMR-Spektroskopie nachweisbaren Menge), beträgt die Energiebarriere für die Norcaradien-Cycloheptatrien-Umlagerung (1) \rightarrow (2) 19,4 kcal/Mol und der Häufigkeitsfaktor $A = 1,2 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$.

Eingegangen am 23. März 1964 [Z 702]

[1] Zur Synthese stabiler Norcaradiene vgl.: E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673; R. Darmas, T. Threlfall, M. Pesaro u. A. Eschenmoser, Helv. chim. Acta 46, 2893 (1963).

[2] W. v. E. Doering u. M. J. Goldstein, Tetrahedron 5, 53 (1959).

[3] H. S. Gutowsky u. C. H. Holm, J. chem. Physics 25, 1228 (1956).

[4] Spin-Spin-Wechselwirkungen wurden nicht berücksichtigt, obwohl obiger Ausdruck nur streng gültig ist, wenn (bei $k = 0$) Kopplungskonstanten und Linienbreiten gleich null sind; siehe S. Alexander, J. chem. Physics 37, 967 (1962).

[5] Substitution eines H-Atoms der CH₂-Gruppe in (1) durch einen Rest R sollte die Geschwindigkeit der Isomerisierung zum entsprechenden (2) nicht wesentlich beeinflussen. Da jedoch bei derart substituierten Benzo-norcaradienen die Gleichgewichtskonzentration von (1a) und (1b) (jetzt exo-endo-Isomere) im allgemeinen sehr verschieden sein dürfte, läßt sich das „Umklappen“ des Dreirings nicht mehr durch NMR-Spektroskopie verfolgen. Daher ist das NMR-Spektrum des Benzo-norcaradien-carbonsäureesters nicht temperaturabhängig.

Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien

Von Prof. Dr. Emanuel Vogel, Dr. H. Kiefer und Dr. W. R. Roth

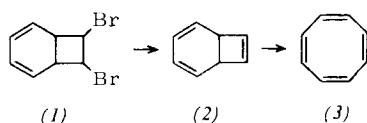
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Herrn Professor H. Meerwein zum 85. Geburtstag gewidmet

Für die Existenz einer Valenztautomerie zwischen Cyclooctatetraen (3) und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien (2) wurden kürzlich von Huisgen und Mietzsch [1] überzeugende kinetische Argumente erbracht.

Wie wir fanden, entsteht Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien in guter Ausbeute, wenn 7,8-Dibrom-bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien („Cyclooctatetraen-dibromid“) (1) [2] bei -78°C mit Phenanthren-dinatrium in Dimethyläther [3] enthalogeniert wird. (2) wurde in bis zu 95 % Reinheit erhalten; der Rest ist

(3), das sich offenbar bei der Aufarbeitung (Destillation bei -20°C) bildet [4].



Der chemische Strukturbeweis für (2) gründet sich auf seine katalytische Hydrierung zum Bicyclo[4.2.0]octan sowie auf die leichte Isomerisierung zu (3). Mit Maleinsäureanhydrid reagiert (2) schon bei 0°C , wobei das bekannte Cyclooctatetraen-Maleinsäureanhydrid-Addukt anfällt. Die Bromierung von (2) ergibt hauptsächlich Tetrabromide [5].

Struktur (2) steht mit den spektroskopischen Befunden in bestem Einklang: Das NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale der vier olefinischen Protonen im Sechsring (Multiplett zentriert bei $4,37\ \tau$), der zwei Protonen an der Vierring-Doppelbindung (Singulett bei $4,12\ \tau$) und der beiden doppelt allyl-ständigen aliphatischen Protonen (symmetrisches Multiplett, zentriert bei $6,68\ \tau$). Die Gegenwart des Cyclobutengrings geht überdies aus den charakteristischen $=\text{C}-\text{H}$ -Streck- und $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen im IR-Spektrum (bei 3112 bzw. $1552\ \text{cm}^{-1}$) hervor, das bei -20°C aufgenommen wurde [6]. Schließlich entsprechen die UV-Maxima bei $273\ \text{m}\mu$ ($\epsilon = 3100$) und $277\ \text{m}\mu$ ($\epsilon = 3000$) denen anderer Cyclohexadiene mit ankondensiertem Drei- und Vierring [7].

Aus den NMR-spektroskopisch ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zwischen 0 und -20°C (5° -Intervalle) leiten sich für die Umlagerung von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien (2) in Cyclooctatetraen (3) nach der Arrheniusgleichung die Aktivierungsparameter $E_a = 18,7 \pm 0,8\ \text{kcal/Mol}$ und $A = 9,1 \cdot 10^{11}\ \text{sec}^{-1}$ ab. Die Halbwertszeit der Umlagerung bei 0°C beträgt 14 Min. Es ist beabsichtigt, nunmehr auch die Enthalpie der Umlagerung zu bestimmen, um so auf unabhängigem Wege zu einer Aussage über die Gleichgewichtskonzentration des bicyclischen Isomeren zu gelangen.

Eingegangen am 23. März 1964 [Z 701]

[1] Nach R. Huisgen u. F. Mietzsch, Angew. Chem. 76, 36 (1964), Angew. Chem. internat. Edit. 3, 83 (1964), liegt die Gleichgewichtskonzentration von (2) in der Größenordnung von $0,01\%$.

[2] Versuche, (1) durch Enthalogenierung mit NaJ in (2) überzuführen, beschrieben R. E. Benson u. T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. 72, 5355 (1950).

[3] Vgl. hierzu: N. D. Scott, J. F. Walker u. V. L. Hansley, J. Amer. chem. Soc. 58, 2442 (1936); H. Güsten u. L. Horner, Angew. Chem. 74, 586 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 455 (1962).

[4] Nach E. Migirdicyan u. S. Leach, Bull. Soc. chim. belges 71, 845 (1962), sowie G. J. Fonken, Chem. and Ind. 1963, 1625, liefert die UV-Bestrahlung von (3) bei tiefer Temperatur ebenfalls (2), das aber nicht isoliert werden konnte.

[5] Vgl. V. Georgian, G. Georgian u. A. V. Robertson, Tetrahedron 19, 1219 (1963); C. D. Nenitzescu et al., Chem. Ber. 97, 372 (1964).

[6] Aufgenommen von W. Lüttke u. A. de Meijere.

[7] A. Eschenmoser et al., Helv. chim. Acta 46, 2893 (1963); dort weitere Literatur.

Phosphacyanine, eine neue Stoffklasse mit dreibindigem Phosphor

Von Prof. Dr. K. Dimroth und Dr. P. Hoffmann

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Herrn Professor H. Meerwein zum 85. Geburtstag gewidmet

Läßt man zu einer Lösung von $0,02\ \text{Mol}$ N-Äthyl-2-chlorbenzthiazoliumfluoroborat (1b) und $0,01\ \text{Mol}$ Tris-(hydroxymethyl)-phosphin (2) in $10\ \text{ml}$ N,N-Dimethylformamid (DMF) bei 0°C unter Stickstoff $0,03\ \text{Mol}$ Diisopropyläthyl-

amin in $10\ \text{ml}$ DMF tropfen, so bilden sich unter Formaldehyd-Abspaltung orangefarbene Kristalle von (3b). Analoge Verbindungen erhielten wir aus verschiedenen substituierten 2-Chlorbenzthiazoliumsalzen und 2-Chlorchinoliniumsalzen; offenbar sind die den Azacyaninen analogen Phosphacyanine (3) bzw. (4) entstanden (Ausbeuten $40\text{--}50\%$). Einige Eigenschaften zeigt Tabelle 1.

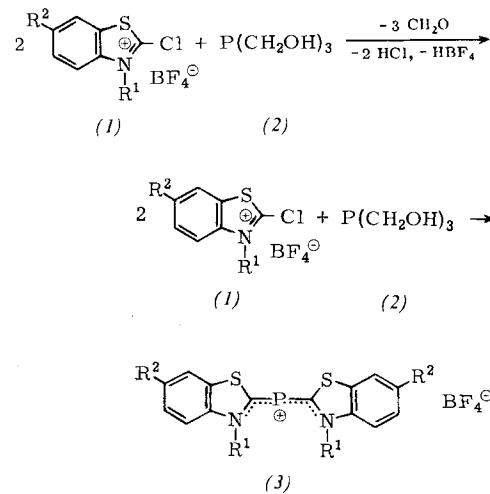


Tabelle 1. Eigenschaften der Verbindungen (3a)–(3d) sowie (4a) und (4b).

Verb.	R ¹	R ²	F _p [°C]	λ_{max} [m μ]	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
(3a)	CH ₃	H	225–230	472	4,37
(3b)	C ₂ H ₅	H	214–220	472	4,37
(3c)	CH ₃	OCH ₃	208–220	485	4,34
(3d)	C ₂ H ₅	OCH ₃	215–223	485	4,34
(4a)	C ₂ H ₅	H	126 (Zers.)	592	4,27
(4b)	C ₂ H ₅	CH ₃	178–185	587	4,11

Durch Oxydation von (3a)–(3d) sowie (4a) und (4b) mit alkalischem Wasserstoffperoxyd entstehen quantitativ 2-Benzthiazolone bzw. 2-Chinolone und Phosphorsäure.

Die Protonenresonanz-Spektren lassen sich mit der Cyaninstruktur vereinbaren; hingegen ist die chemische Verschiebung der Phosphorresonanz ($-26,05\ \text{ppm}$) überraschend und ohne Analogie [*]. Die ausgezeichnete Übereinstimmung der Elektronenspektren mit denen der analogen Aza- und Methincyanine bestätigt die angenommene Konstitution.

Eingegangen am 24. März 1964 [Z 706]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Wir danken Dr. E. Fluck, Heidelberg, für die Aufnahme der Phosphor-NMR-Spektren und die Diskussion.

Aryl-cyanphenole und 2,4,6-Tricyanphenol

Von Prof. Dr. K. Dimroth und Dr. K. J. Kraft

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Herrn Professor H. Meerwein zum 85. Geburtstag gewidmet

Die Beobachtung, daß 4-Cyan-2,6-diphenylphenol (1) zu einem stabilen, grünen Phenoxy-Radikal dehydriert werden kann [1], veranlaßte uns, weitere Aryl-cyanphenole herzustellen: 2-Cyan-4,6-diphenylphenol (2) erhielten wir aus 2,4-Diphenylanisol durch Bromieren, Überführen in die lithiumorganische Verbindung, Carboxylieren, Herstellung des Säureamids, Dehydratisieren und Spaltung des Methyläthers mit Pyridin/HCl [2]. (2) läßt sich zu einem roten, stabilen Phenoxy-Radikal dehydrieren.