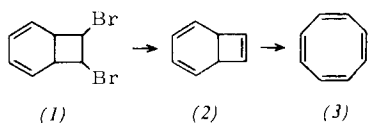


(3), das sich offenbar bei der Aufarbeitung (Destillation bei  $-20^{\circ}\text{C}$ ) bildet [4].



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  $0^{\circ}\text{C}$ , 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 Sechsering (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 Cyclobutenrings 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  $-20^{\circ}\text{C}$  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  $-20^{\circ}\text{C}$  ( $5^{\circ}$ -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  $0^{\circ}\text{C}$  beträgt  $14\text{ Min.}$  Es ist beabsichtigt, nunmehr auch die Enthalpie der Umlagerung zu bestimmen, um so auf unabhängigen 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-Strahlung 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  $0^{\circ}\text{C}$  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.

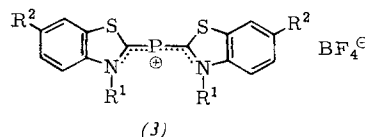
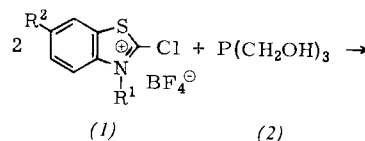
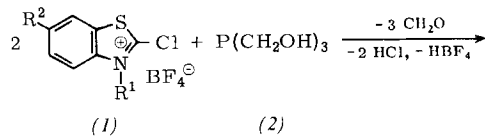


Tabelle 1. Eigenschaften der Verbindungen (3a)–(3d) sowie (4a) und (4b).

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Fp [°C]	$\lambda_{\text{max}}$ [mμ]	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
(3a)	CH <sub>3</sub>	H	225–230	472	4,37
(3b)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	214–220	472	4,37
(3c)	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	208–220	485	4,34
(3d)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	215–223	485	4,34
(4a)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	126 (Zers.)	592	4,27
(4b)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	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

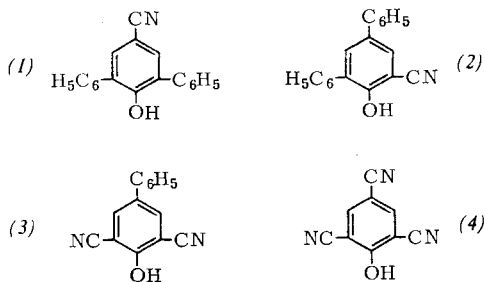
Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

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.

2,6-Dicyan-4-phenylphenol (3) entsteht aus 4-Hydroxydiphenyl, indem man es mit Formaldehyd zum 2,6-Dihydroxy-methyl-4-phenylphenol kondensiert, dieses methyliert, zur Dicarbonsäure oxydiert, über das Amid dehydratisiert und schließlich entmethyliert. Mit Bleitetraacetat in Eisessig wird (3) zu einem blauen, noch nicht näher untersuchten Radikal oxydiert.

Schließlich gelang es uns auch, 2,4,6-Tricyanphenol (4) herzustellen, indem wir Methoxytrimesinsäure in das Triamid umwandeln, dehydratisieren und den Methyläther spalten. (4) ist eine starke Säure, ( $pK_c = 1,0$  bei  $20^\circ\text{C}$  und einer Ionenstärke  $\mu = 0,02$ ), ähnlich wie Pikrinsäure. (4) ließ sich bisher nicht oxydieren.



Die Halbstufenpotentiale wurden von F. W. Steuber [3] polarographisch mit einer rotierenden Graphitelektrode in Acetonitril/Wasser 9:1, das  $0,01\text{ M N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$  und  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  enthält, gegen eine Silber/Silberchlorid-Elektrode gemessen. Die Potentiale nehmen mit zunehmender Cyanierung stark zu (Tabelle 1).

Tabelle 1. Halbstufenpotentiale.

Verbindung	Fp [ $^\circ\text{C}$ ]	E <sub>1/2</sub> [mV]	Farbe des Radikals
2,4,6-Triphenylphenol [4]	149–150	+ 211	rot
4-Cyan-2,6-diphenylphenol	165–166,5	+ 549	grün
2-Cyan-4,6-diphenylphenol	138–139	+ 593	rot
2,6-Dicyan-4-phenylphenol	215 (Zers.)	>+ 800	blau
2,4,6-Tricyanphenol	185 (Zers.)	—	—

Für die Stabilität der Phenoxy-Radikale ist es also nicht erforderlich, daß die Substituenten in 2,4- und 6-Stellung besonders groß sind. Alle Radikale wurden durch ESR-Messungen charakterisiert [5].

Eingegangen am 24. März 1964 [Z 707]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] D. Schminke, Dissertation, Universität Marburg, 1961.  
[2] Die Vorstufen untersuchte K. Schromm.  
[3] F. W. Steuber, Dissertation, Universität Marburg, 1963; F. W. Steuber u. K. Dimroth, Tagung für moderne elektrochemische Analysemethoden, Eisenach, April 1964.  
[4] K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell u. K. Schlömer, Liebigs Ann. Chem. 624, 51 (1959).  
[5] Gemessen von F. Bär, Marburg.

## Die Konstitution des dimeren 2,4,6-Triphenyl-phenoxyls

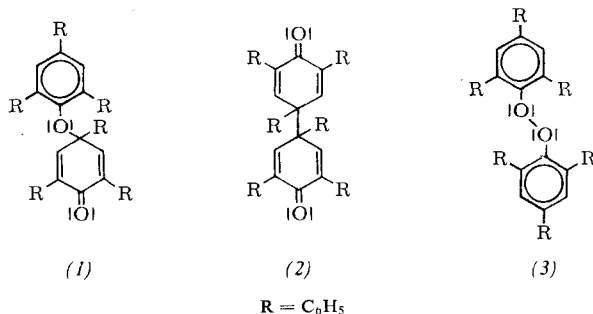
Von Prof. Dr. K. Dimroth und Dipl.-Chem. A. Berndt  
Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Herrn Professor H. Meerwein zum 85. Geburtstag gewidmet

2,4,6-Triphenylphenol läßt sich leicht zu einem roten, gegen Sauerstoff völlig stabilen Radikal dehydrieren [1], das als farbloses Dimeres auskristallisiert. In Lösung zerfällt das Dimere zum Teil in 2,4,6-Triphenylphenoxyl-Radikale (Dissoziationskonstante in Benzol  $4 \cdot 10^{-5}$  bei  $20^\circ\text{C}$ , Dissoziationswärme  $\approx 10\text{ kcal/Mol}$ ). Das Gleichgewicht zwischen dem

farblosen Dimeren und dem roten Monomeren stellt sich so schnell ein, daß man Lösungen des Dimeren z. B. mit einer Hydrochinon-Lösung glatt redoxitrieren kann.

Die Substitution des zentralen Kerns des Triphenylphenols durch große Gruppen (Brom, ein oder zwei Phenylreste) verschiebt die Lage des Gleichgewichtes stark zugunsten des Dimeren und setzt die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung herab. Diese Beobachtungen ließen uns an der Formel (1) für das Dimere zweifeln. Zwar findet man im IR-Spektrum des Dimeren eine Doppelbande bei 1665 und  $1642\text{ cm}^{-1}$ , die der C=O-Schwingung eines Chinols zugeordnet werden könnte [2], doch auch ein Dichinol (2) stünde mit diesem Befund in Einklang. Eine Bande bei  $958\text{ cm}^{-1}$ , also im Bereich der Peroxyd-Absorptionen, deutet auf die Phenolperoxyd-Formel (3) [3]. Die Formulierung als Ionenpaar [4] scheidet dagegen aus, da weder das Anion noch das Kation [5] im Bereich der Doppelbande absorbieren.



Durch Umsetzen von 2,4,6-Triphenylbenzol-diazonium-fluoroborat mit  $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$  [\*] und Spaltung des Methyläthers mit Pyridinhydrochlorid erhielten wir [ $^{18}\text{O}$ ]-2,4,6-Triphenylphenol und hieraus durch Oxydation das Dimere mit ca. 55 At.-%  $^{18}\text{O}$ . Die Verschiebungen der IR-Absorptionsbanden (Tabelle 1) zeigen, daß die Doppelbande bei 1665 und  $1642\text{ cm}^{-1}$  von einer C=O-Schwingung herrührt. Die Peroxyd-Struktur (3) scheidet damit aus, zumal die Bande bei  $958\text{ cm}^{-1}$  nicht wesentlich verschoben wird. Das Auftreten einer Verschiebung im Ätherbereich schließt die Struktur (2) aus.

Tabelle 1. Charakteristische Banden des dimeren [ $^{16}\text{O}$ ]- und [ $^{18}\text{O}$ ]-2,4,6-Triphenylphenoxyls (1) (ca. 55 At.-% [ $^{18}\text{O}$ ]) in  $\text{CCl}_4$ .

$\tilde{\nu}[\text{O}^{16}]- (1)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}[\text{O}^{16}] + [\text{O}^{18}]- (1)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\Delta\tilde{\nu}$
1665	1665, 1620	46
1642	1642, 1597	45
1201	1185	16
958	956	2

Damit ist die Chinol-Struktur (1) (oder eine aus diesen Versuchen nicht auszuschließende, allerdings weniger wahrscheinliche o-Chinol-Struktur) gesichert. Zur Spaltung der C–O-Bindung in Lösung unter Bildung des Radikals ist also nur eine sehr kleine Aktivierungsenergie erforderlich.

Die Ergebnisse werden durch eine Röntgenstrukturanalyse des dimeren 3-Brom-2,4,6-triphenyl-phenoxyls bestätigt, aus der zusätzlich hervorgeht, daß es sich um das p-Chinol-Derivat handelt [6].

Eingegangen am 24. März 1964 [Z 708]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell u. K. Schlömer, Liebigs Ann. Chem. 624, 51 (1959).  
[2] E. Müller, K. Ley u. G. Schlechte, Chem. Ber. 90, 2660 (1957).  
[3] St. Goldschmidt u. Ch. Steigerwald, Liebigs Ann. Chem. 438, 202 (1924).  
[4] E. Müller, K. Ley u. W. Schmidhuber, Chem. Ber. 89, 1738 (1956).  
[5] W. Umbach, Dissertation, Universität Marburg, 1962.  
[6] R. Allmann, persönliche Mitteilung.  
[\*] Prof. D. Samuel, Rehovoth, Israel, danken wir für das markierte Methanol.