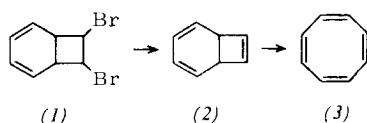


(3), das sich offenbar bei der Aufarbeitung (Destillation bei -20°C) bildet [4].



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 Cyclobuterringes geht überdies aus den charakteristischen $=\text{C}-\text{H}$ -Streck- und $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen im IR-Spektrum (bei 3112 bzw. 1552 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 ml N,N-Dimethylformamid (DMF) bei 0°C unter Stickstoff $0,03\text{ Mol}$ Diisopropyläthyl-

amin in 10 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.

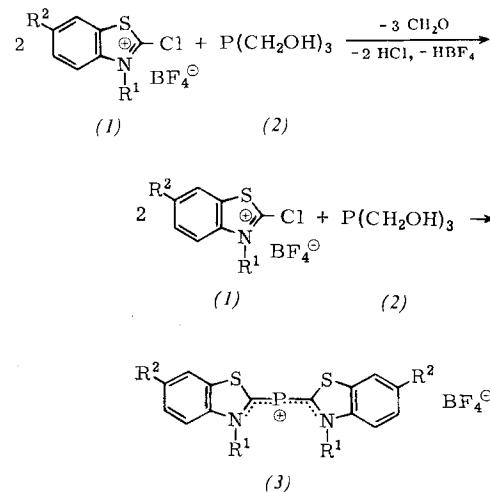


Tabelle 1. Eigenschaften der Verbindungen (3a)–(3d) sowie (4a) und (4b).

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.