

Der Pfeil bezeichnet die Bindung, an der sich der Ring öffnet.

Wir haben die Mercapto-Verbindung (2) auch durch Kochen (15 min) von 9-Benzyl-6-chlor-8-azapurin^[4] mit Thioharnstoff in Methanol erhalten. Die Ausbeute betrug 90 %.

Für die Umlagerung des 6-Mercaptopyurins (das sich von (2) durch eine CH-Gruppe in Stellung 8 und durch das Fehlen des Benzylrestes unterscheidet) zum 7-Amino-thiazolo[5,4-d]pyrimidin ließ sich in der Literatur kein Hinweis finden. Dagegen ist bekannt, daß die umgekehrte Umlagerung unter der Einwirkung von Alkali eintritt^[5].

In einer früheren Arbeit^[6] war über die Darstellung des 6-Mercapto-8-azapurins durch Einwirkung von Phosphor-penta-sulfid auf 6-Hydroxy-8-azapurin^[7] in siedendem Pyridin berichtet worden. Eine Ausbeute von 10 % war angegeben worden, doch glich das UV-Spektrum des Produktes dem Spektrum von 7-Amino-[1,2,3]-thiadiazolo[5,4-d]pyrimidin. Bei der Wiederholung dieser Darstellung erhielten wir das in Alkali unlösliche Thiadiazolopyrimidin mit 60 % Ausbeute, aber kein 6-Mercapto-8-azapurin. Letzteres entstand jedoch mit 70 % Ausbeute, als wir das Thiadiazolo-Isomer 20 min mit 1 N Natronlauge kochten. Beim Erhitzen wird das 6-Mercapto-8-azapurin ab 250 °C braun, aber es schmilzt bis 300 °C nicht; $\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,25$ in Wasser bei $\text{pH} = 2,0$), $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (alle Banden stark) bei 3185, 1590, 1565 und 1180 (C=S) cm^{-1} , $\text{pK}_a = 4,6$ (d.h. die Verbindung ist etwa so stark wie Essigsäure). Die Rückisomerisierung des 6-Mercapto-8-azapurins zum Thiadiazolopyrimidin verläuft in kochendem Wasser sehr langsam (10 % in 5 Std.). Durch kochende 0,1 N Salzsäure wird die Mercapto-Verbindung rasch zerstört.

Eingegangen am 7. März und 18. April 1966 [Z 201]

[1] Dargestellt durch Kondensation von 5-Amino-1-benzyl-4-carbamoyl-1,2,3-triazol mit Formamid. A. Dornow u. J. Helberg, Chem. Ber. 93, 2001 (1960).

[2] E. Spinner, J. chem. Soc. (London) 1960, 1237.

[3] E. C. Taylor u. E. E. Garcia, J. org. Chemistry 29, 2121 (1964).

[4] $\text{Fp} = 92^\circ\text{C}$. Dargestellt durch Einwirkung von Phosphor-oxidchlorid auf 9-Benzyl-6-hydroxy-8-azapurin. Dieses Chlor-Derivat, beide Mercapto-Verbindungen und die Verbindung (1) waren bisher unbekannt.

[5] D. J. Brown u. S. F. Mason, J. chem. Soc. (London) 1957, 682.

[6] C. T. Bahner, B. Stump u. M. E. Brown, J. Amer. chem. Soc. 75, 6301 (1953).

[7] Die Hydroxy-Verbindung wurde von R. O. Roblin, J. O. Lampen, J. P. English, Q. P. Cole u. J. R. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. 67, 290 (1945), durch Diazotierung von 4,5-Diamino-6-hydroxypyrimidin dargestellt. Wir erhielten sie in höherer Ausbeute aus Formamid und 5-Amino-4-carbamoyl-1,2,3-triazol.

Triphenylcyclotriphosphin-Dikalium $\text{K}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ [*]

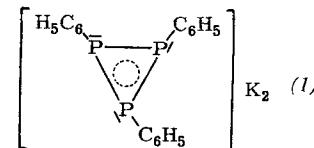
Von Prof. Dr. K. Issleib und Doz. Dr. E. Fluck

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Halle und Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Aus „Phosphobenzol“ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{P}_n$) und Kalium in Tetrahydrofuran entstehen je nach Mengenverhältnis der Komponenten nicht nur KRP-PR-PR-PRK und KRP-PRK ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)^[1], Verbindungen, deren Analoga mit aliphatischen Resten R bereits länger bekannt sind^[2], sondern auch $\text{K}_2[\text{PR}]_3$, (1).

Reaktionsbedingungen: 8 g ($\text{C}_6\text{H}_5\text{P}_n$) vom $\text{Fp} = 154-156^\circ\text{C}$ und 1,9 g Kalium werden in 150 ml THF 1 Std. unter Rückfluß gekocht. In exothermer Reaktion entsteht eine rote Lösung, aus der nach Einengen und Zugabe von Petroläther ($\text{Kp} = 30-50^\circ\text{C}$) (1) kristallisiert. Es wird abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausb. 12 g (90 %). (1) kristallisiert mit 2 Molekülen THF als orangefarbene Verbindung. Es löst sich gut in THF und Dioxan, schwer in Benzol und Äther, und ist luft- und hydrolyseempfindlich. Das ^{31}P -Resonanzspektrum von (1) in THF zeigt eine einzige scharfe Resonanzlinie bei $\delta = +49,8 \pm 0,5 \text{ ppm}$, Beweis für eine chemische Äquivalenz der P-Atome und somit cyclische Struktur.

Für das Dianion von (1), welches gewissermaßen das Analogon zum Triphenyl-cyclopropenylum-Kation darstellt, ist



ein 2π -Elektronensystem anzunehmen. Während im Cyclopropenylum-Kation^[3] das π -Elektronensystem aus drei p_z -Orbitalen aufgebaut ist, müssen im $[\text{PC}_6\text{H}_5]_3^{2-}$ -Ion wahrscheinlich die beiden π -Elektronen ein Molekülorbital besetzen, das aus d_{z^2} -Atomorbitalen zusammengesetzt ist. Dieses π -Elektronensystem sollte eine dem Cyclopropenylum-Kation^[4] ähnliche Stabilität besitzen.

Spaltungsversuche von $[\text{C}_2\text{H}_5\text{P}]_n$ ($n = 4,5$) mit Kalium^[5], von „Phosphobenzol“ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{P}_n$) mit Lithium, oder Umsetzungen zwischen (1) und LiBr oder Wasser lassen erkennen, daß für die Stabilisierung des cyclischen Dianions von (1) nicht nur die Phenylreste, sondern auch das gegenüber Lithium elektropositivere Kalium Voraussetzung sind.

So entstehen nach den NMR-Spektren aus (1) und überschüssigem LiBr in THF primär zahlreiche Phosphine $\text{LiRP-(PR)}_n-\text{PRLi}$ verschiedener Kettenlänge, und zwar die gleichen Verbindungen, die auch bei der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_n$ mit Lithium beobachtet werden (Tab., rechts). Diese exotherme doppelte Umsetzung ist durch eine Farbänderung der Lösung von Rotbraun nach Gelb gekennzeichnet. Setzt man (1) mit zwei Mol LiBr um, so ist 1,4-Dilitthium-1,2,3,4-tetraphenyltetraphosphin mit den scharfen ^{31}P -NMR-Linien bei 3,4, 12,5, 80,0 und 88,9 ppm Hauptprodukt (Tab., links; Spektrum nach mehreren Tagen). 1,3-Dilitthium-1,2,3-triphenyltriporphosphin^[11] tritt nicht auf, was wahrscheinlich einer Dismutierung unter Bildung beständiger Lithiumphosphide zuzuschreiben ist.

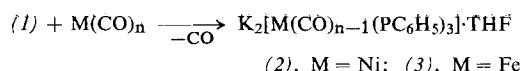
Relative Intensitäten I_{rel} und Lagen der $^{31}\text{P-NMR}$ -Signale (in THF; 22°C) [*] bei der Ringspaltung von:

(1) mit LiBr (Molverh. 1:2)			$(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_n$ mit Li (Molverh. 3:8)		
δ (ppm)	I_{rel}	δ (ppm) μ	I_{rel}	δ (ppm)	I_{rel}
3,7	10	57,5	2	3,7	10
12,7	12	—	—	12,6	12
21,3	1	69,7	4	21,2	1
—	—	79,6	12	30,3	1
—	—	88,5	10	37,7	1
—	—	96,0	2	44,1	1
—	—	110,5	1	51,6	2

[*] Genauigkeit: $\pm 1,0 \text{ ppm}$; I_{rel} ist geschätzt.

Die Hydrolyse von (1) in Benzol (unter Zusatz von H_2O im Überschuß) führt bei ca. 20°C unter sofortiger Entfärbung der Lösung und Dismutierung – analog zum Verhalten offenkettiger Phosphine $\text{HRP-(PR)}_n-\text{PRH}$ ($n = 0,1,2$)^[2] – zu „Phosphobenzol“ vom $\text{Fp} = 152^\circ\text{C}$ und Phenylphosphin $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ (Ausb. je nahezu 90 %).

(1) fungiert gegenüber Metallcarbynen als Elektronendonator. So bilden sich mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in THF



unter UV-Bestrahlung und CO-Substitution die Verbindungen (2) (Zers. ab 95 °C) und (3) (Zers. ab 195 °C), deren Zusammensetzung durch Elementaranalyse gesichert ist. Nach Einengen der Lösungen erhält man (2) oder (3) in Form orangefarbener bzw. brauner Kristalle mit Ausbeuten von etwa 90 %. (2) und (3) lösen sich gut in THF und Dioxan, sind unlöslich in Petroläther oder n-Hexan und zersetzen sich in Äthanol und Wasser.

Eingegangen am 25. März 1966 [Z 197]

[*] XLV. Mitteilung über Alkali-Phosphor-Verbindungen; XLIV. Mitteilung: K. Issleib u. H. Hackert, Z. Naturforsch., im Druck.

- [1] K. Issleib u. K. Krech, Chem. Ber. 99, 1310 (1966).
- [2] K. Issleib u. K. Krech, Chem. Ber. 98, 2545 (1965).
- [3] A. W. Krebs, Angew. Chem. 77, 10 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 10 (1965).
- [4] J. D. Roberts, A. Streitwieser u. C. M. Regan, J. Amer. chem. Soc. 74, 4579 (1952).
- [5] Unter den gleichen Bedingungen entsteht hier nur das 1,3-Dikalium-1,2,3-triethyltriphosphin mit typischem AB₂-Spektrum [6].
- [6] E. Fluck u. K. Issleib, Z. anorg. allg. Chem. 339, 274 (1965).

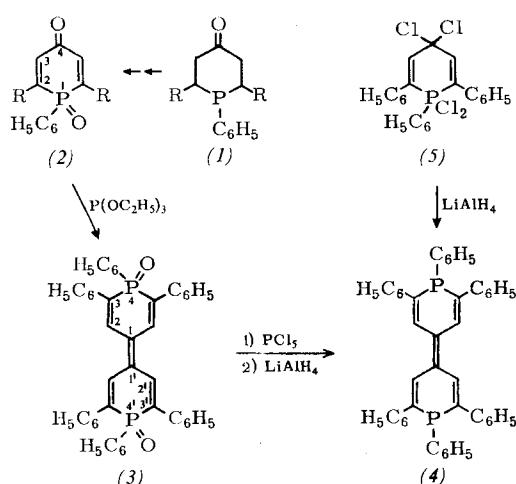
Derivate des Phosphacyclohexa-2,5-dien-4-ons und des 4,4'-Diphospha-bi(cyclohexa-2,5-dien-1-yliden)s

Von Priv.-Doz. Dr. G. Märkl und H. Olbrich

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

1-Phenyl-phosphacyclohexan-4-one (1) (R = C₆H₅, Fp = 178 °C^[1]; R = H, Fp = 44 °C^[2]) werden durch SeO₂ in siedendem Äthanol (36 Std.) über das P-Oxid ihrer Didehydroverbindung (R = C₆H₅, Fp = 218–220 °C, ν_{CO} = 1662 cm⁻¹) zu den 1-Phenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien-4-on-1-oxiden (2) dehydriert (R = C₆H₅, Fp = 162 °C, ν_{CO} = 1627 cm⁻¹, λ_{max} = 323, 342 μm; 2 Vinyl-Protonen: τ = 3,28 (s), Ausb. 67–80 %; R = H, Fp = 130–131 °C, ν_{CO} = 1650 cm⁻¹, Ausb. 10 %).

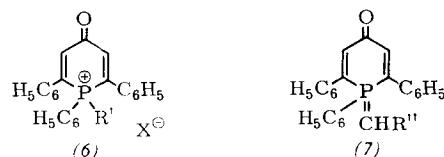
Die Dehydrierung der 1-Oxide oder 1-Sulfide von (1) mit SeO₂ ergibt ebenfalls (2). Eine Reduktion von (2) zu den γ-Pyridonen entsprechenden Phosphacyclohexa-2,5-dien-4-onen gelingt weder mit Silanen^[3] noch mit stark nucleophilen Phosphinen oder Phosphiten. Aus (2), R = C₆H₅, erhält man in Triäthylphosphit bei 80–100 °C in quantitativer Ausbeute 3,4,5,3',4',5'-Hexaphenyl-4,4'-diphospha-bi(cyclohexa-2,5-dien-1-yliden)-4,4'-dioxid (3) (Fp = 425–428 °C, λ_{max} = 324,5, 437 μm). Über das aus (3) mit PCl₅ darstellbare tiefrote P,P',P'-Tetrachlorid gelingt mit LiAlH₄ glatt die Reduktion zum 3,4,5,3',4',5'-Hexaphenyl-4,4'-diphospha-



bi(cyclohexa-2,5-dien-1-yliden) (4) (braunrote Kristalle, Fp = 335–337 °C, λ_{max} = 337, 467 μm, Mol.-Gew. (Massenspektrum) 648, Ausb. 90 %). (4) ist weder in fester Form noch in Lösung autoxidabel; auch mit starken Alkylierungsmitteln (Trialkyloxonium-fluoroborate) ist keine Phosphoniumsalzbildung möglich.

Schwefel reagiert in siedendem CHCl₃ mit (4) zum (3) entsprechenden Disulfid (Fp = 403–405 °C), das auch aus 4,4-Dichlor-1,2,6-triphenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien-1,1-dichlorid (5) durch Umsetzung mit H₂S oder Thioessigsäure in Benzol bei 25 °C – über das (2) entsprechende nicht faßbare Dithio-Analoge – entsteht. Bei der Reduktion von (5) mit LiAlH₄ tritt Dimerisierung direkt zu (4) ein.

Die aus (1), R = C₆H₅, dargestellten Phosphoniumsalze (1)·R'X werden durch SeO₂ in siedendem Äthanol (24 Std.) zu den Phosphonio-cyclohexadienen (6) dehydriert (R' = CH₂C₆H₅, X = ClO₄[⊖], Fp = 218–220 °C, λ_{max} = 317, 342 μm, ν_{CO} = 1650 cm⁻¹; R' = C₂H₅, X = ClO₄[⊖], Fp = 173–175 °C, ν_{CO} = 1648 cm⁻¹). Die Darstellung von (6) gelingt auch durch Bromierung von (1)·R'X mit C₅H₅N·HBr₃/Eisessig über die nicht isolierten α,α'-Dibromide (für R' = CH₂C₆H₅ tritt zugleich Bromierung zu (6), R' = CHBrC₆H₅, ein; X = ClO₄[⊖], Fp = 213–215 °C, ν_{CO} = 1659 cm⁻¹).



Bei der Pyrolyse (250–300 °C) von (6) intermediär gebildetes 1,2,6-Triphenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien-4-on reagiert unter den Reaktionsbedingungen durch intra- bzw. intermolekulare Übernahme des Carbonyl-Sauerstoffs durch den Phosphin-Phosphor zu (3) und wenig (2). Die sich aus (6) etwa durch „Umylidierung“ mit (C₆H₅)₃P=CH-CO₂CH₃ bildenden Alkylenphosphorane (7) sind nur sehr schwach basisch.

Eingegangen am 19. April 1966 [Z 205a]

- [1] R. P. Welcher u. N. E. Day, J. org. Chemistry 27, 1824 (1962).
- [2] R. P. Welcher, G. A. Johnson u. V. P. Wystrach, J. Amer. chem. Soc. 82, 4437 (1960).
- [3] H. Fritzsche, U. Hasserodt u. F. Korte, Chem. Ber. 97, 1988 (1964); 98, 171 (1965).

4-Methylen-phosphacyclohexa-2,5-diene

Von Priv.-Doz. Dr. G. Märkl und H. Olbrich

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

1-Phenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien-4-on-1-oxide^[1] reagieren bei 170 °C glatt mit Diphenylketen (als Chinolinaddukt) zu 4-(Diphenylmethylene)-1-phenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien-1-oxiden (1) (R = C₆H₅, zitronengelbe Kristalle, Fp = 319–321 °C, λ_{max} = 365,5 μm, H-NMR-Bandenkomplex 2,3–3,0 τ (in CDCl₃), Ausb. 80 %; R = H, Fp = 136–138 °C). Das aus (1) mit PCl₅ erhaltenes Phosphindichlorid läßt sich mit LiAlH₄ zum 4-(Diphenylmethylene)-1-phenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien (2) (R = C₆H₅, Fp = 238–240 °C, gelbe, nicht autoxidable Kristalle, λ_{max} = 372 μm, Ausb. 76 %) umsetzen.

Die dipolare Grenzstruktur von (2) enthält ein aromatisches Pyryliumsalzen vergleichbares Phosphabenzol-System. Eine C-Alkylierung an der C(C₆H₅)₂-Seitengruppe ist jedoch neben der (kinetisch kontrollierten?) P-Alkylierung nicht zu beobachten. Mit Methyljodid erhält man glatt das Quartärsalz (3) (Fp = 257–258 °C, orangegelbe Nadeln, λ_{max} = 376 μm, Ausb. 84 %, CH₃-Signal (in CD₃NO₂) 7,42 τ (d), J = 13 Hz [(C₆H₅)₃P[⊕]–CH₃Br[⊖] (in CDCl₃) CH₃-Dublett bei 6,75 τ, J = 13 Hz].