

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 orangeroter 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. Häckert, Z. Naturforsch., im Druck.

[1] K. Issleib u. K. Kreck, Chem. Ber. 99, 1310 (1966).

[2] K. Issleib u. K. Kreck, 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-triäthyltriphosphin mit typischem AB₂-Spektrum [6].

[6] E. Fluck u. K. Issleib, Z. anorg. allg. Chem. 339, 274 (1965).

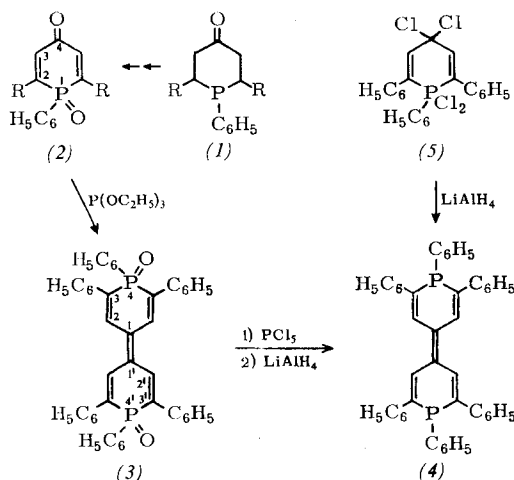
Derivate des Phosphacyclohexa-2,5-dien-4-ons und des 4,4'-Diphospha-bi(cyclohexa-2,5-dien-1-yliden)s

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, $\tilde{\nu}_{CO}$ = 1662 cm⁻¹) zu den 1-Phenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien-4-on-1-oxiden (2) dehydriert (R = C₆H₅, Fp = 162 °C, $\tilde{\nu}_{CO}$ = 1627 cm⁻¹, λ_{max} = 323, 342 m μ ; 2 Vinyl-Protonen: τ = 3,28 (s), Ausb. 67–80 %; R = H, Fp = 130–131 °C, $\tilde{\nu}_{CO}$ = 1650 cm⁻¹, Ausb. 10 %).

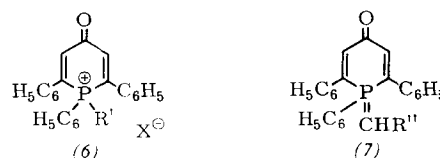
Die Dehydrierung der 1-Oxide oder 1-Sulfide von (1) mit SeO₂ ergibt ebenfalls (2). Eine Reduktion von (2) zu den γ -Pyridonen entsprechenden Phosphacyclohexa-2,5-dien-4-onen gelingt weder mit Silanen [3] noch mit stark nucleophilen Phosphinen oder Phosphiten. Aus (2), R = C₆H₅, erhält man in Triäthylphosphit 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 m μ). Über das aus (3) mit PCl₅ darstellbare tiefrote P,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 m μ , 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-cyclohexadienonen (6) dehydriert (R' = CH₂C₆H₅, X = ClO₄⁻, Fp = 218–220 °C, λ_{max} = 317, 342 m μ , $\tilde{\nu}_{CO}$ = 1650 cm⁻¹; R' = C₂H₅, X = ClO₄⁻, Fp = 173–175 °C, $\tilde{\nu}_{CO}$ = 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, $\tilde{\nu}_{CO}$ = 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 Alkylidenphosphorane (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

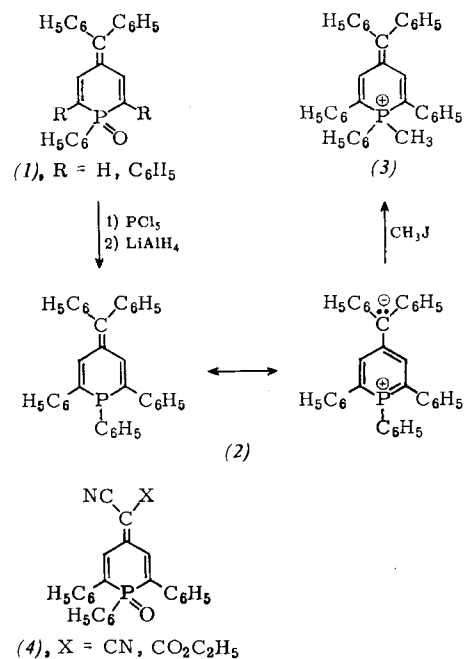
Von Priv.-Doz. Dr. G. Märkl und H. Olbrich

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

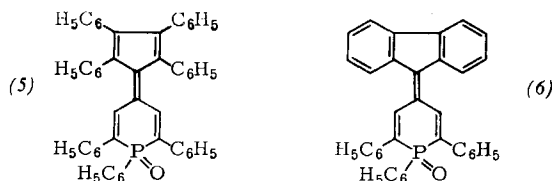
1-Phenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien-4-on-1-oxide [1] reagieren bei 170 °C glatt mit Diphenylketen (als Chinolinaddukt) zu 4-(Diphenylmetylen)-1-phenylphosphacyclohexa-2,5-dien-1-oxiden (1) (R = C₆H₅, zitronengelbe Kristalle, Fp = 319–321 °C, λ_{max} = 365,5 m μ , H-NMR-Bandenkomplex 2,3–3,0 τ (in CDCl₃),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

Unter den Bedingungen der Knoevenagel-Kondensation reagieren 1-Phenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien-4-on-1-oxide in Benzol oder CHCl_3 in Gegenwart katalytischer Mengen Äthyl-dicyclohexylamin mit Cyanessigester und Malonsäuredinitril zu (4) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{Fp} = 205\text{--}206^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 277, 374 \text{ m}\mu$, Ausb. 54 %; $\text{X} = \text{CN}$, $\text{Fp} = 259$ bis 260°C , $\lambda_{\text{max}} = 285, 388 \text{ m}\mu$, Ausb. 31 %). Mit Malonsäuredinitril bildet sich darüber hinaus in 40- bis 60-proz. Ausbeute das Phosphor-Analoge eines Chinodimethans durch Ersatz der $\text{P}=\text{O}$ - durch die $\text{P}=\text{C}(\text{CN})_2$ -Gruppe in (4), $\text{X} = \text{CN}$ (tiefrote Blättchen mit grünem Metallglanz, $\text{Fp} = 185\text{--}187^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 361, 533,5 \text{ m}\mu$).



Das aus 1,2,6-Triphenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien-4-on-1-oxid mit PCl_5 leicht darzustellende 4,4-Dichlor-Derivat ($\text{Fp} = 128\text{--}131^\circ\text{C}$, Ausb. 70 %), läßt sich mit Cyclopentadienen, z. B. 1,2,3,4-Tetraphenylcyclopentadien oder Fluoren bei $170\text{--}180^\circ\text{C}$ in der Schmelze, direkt zu den fulvenoiden 4-Cyclopentadienylyden-1-phenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien-P-oxiden (5) ($\text{Fp} = 261\text{--}263^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 321, 443,5 \text{ m}\mu$, gelb-olivgrüne Nadeln, Ausb. 76 %) bzw. (6) ($\text{Fp} = 264$ bis 266°C , $\lambda_{\text{max}} = 316, 432 \text{ m}\mu$, orangefarbene Blättchen, Ausb. 40 %), kondensieren. Als Nebenprodukt entsteht stets 3,4,5,3',4',5'-Hexaphenyl-4,4'-diphospha-bi(cyclo-2,5-dien-1-yliden) (11). (7) wurde über das P,P-Dichlorid mit LiAlH_4 zum 4-(9-Fluorenylyden)-phosphacyclohexa-2,5-dien ($\text{Fp} = 223\text{--}225^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 322, 458 \text{ m}\mu$) reduziert.



Inwieweit in den fulvenoiden Phosphacyclohexadienen der dipolaren Phosphabenzol-Grenzstruktur – unterstützt durch die Aromatisierungstendenz des Cyclopentadienylyden-Rests – größeres Gewicht als in (2) zukommt, ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

Eingegangen am 19. April 1966 [Z 205b]

[1] G. Märkl u. H. Olbrich, Angew. Chem. 78, 598 (1966), Angew. Chem. internat. Edit. 5, Juniheft (1966).

Eine neue Synthese des Bullvalen-Systems

Von Prof. Dr. E. Vogel, Dr. W. Grimme,
Dr. W. Meckel und cand. chem. H. J. Riebel

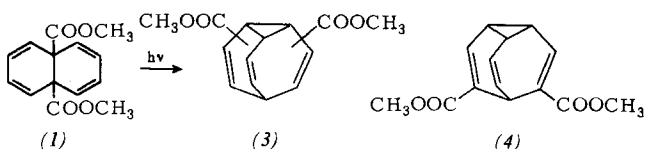
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

und Dr. J. F. M. Oth

Union Carbide European Research Associates
Brüssel (Belgien)

Die Thermolyse ($80\text{--}90^\circ\text{C}$) von cis-9,10-Dihydronaphthalin-9,10-dicarbonsäuredimethylester (1) [1] liefert ein komplexes Gemisch von isomeren 9,10-Dihydronaphthalindicarbonsäureestern, ohne daß sich bisher ein sicherer Anhaltspunkt für das Auftreten einer Cyclodecapentaen-Zwischenstufe ergab. Wir prüften jetzt das photochemische Verhalten von (1) sowie das des cis-9,10-Dihydronaphthalin-9,10-dicarbonsäureanhydrids (2) [1].

Bei der Bestrahlung von (1) mit einer Hg-Niederdrucklampe [2] in Methanol entsteht neben 2,6-Naphthalindicarbonsäuredimethylester und einigen nicht rein isolierten Produkten ein Photoisomeres vom $\text{Fp} = 135\text{--}136^\circ\text{C}$ (10 % Ausbeute, UV-Spektrum: Endabsorption mit Schultern bei $222 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 8800$) und $245 \text{ m}\mu = 6300$ in CH_3OH). Das NMR-Spektrum dieser Substanz erweist sich als temperaturabhängig, was auf ein Molekül mit fluktuierender Struktur deutet.



Bei 30°C zeigt das NMR-Spektrum lediglich ein scharfes Singulett bei $\tau = 6,3$ sowie zwei sehr breite Banden bei $\tau = 4,3$ und $\tau = 6,4$ (Halbwertsbreite je etwa 100 Hz) mit den relativen Intensitäten 6:4:4. Um maximale Auflösung zu erreichen, war Abkühlung auf -50°C erforderlich. Bei dieser Temperatur erscheinen an Stelle der breiten Banden ein symmetrisches Signal bei $\tau = 2,75$ (2 olefinische Protonen), ein verbreitertes Dublett, zentriert bei $\tau = 4,08$ (2 weitere olefinische Protonen), ein verbreitertes Dublett bei $\tau = 5,78$ (ca. 0,8 Protonen), ein Multiplett, zentriert bei $\tau = 6,60$ (ca. 0,7 Protonen), sowie ein wenig aufgelöstes Signal, zentriert bei $\tau = 7,35$ (ca. 2,5 Protonen). Daneben findet sich ein gegenüber dem Spektrum bei 30°C nahezu unverändertes scharfes Signal bei $\tau = 6,20$, das den sechs Methylprotonen der Estergruppen zuzuordnen ist. Bei Temperaturerhöhung koaleszieren mit Ausnahme des Singuletts der Methylprotonen sämtliche Signale zunächst zu den bei Raumtemperatur beobachteten beiden breiten Banden und dann (oberhalb 55°C) zu einem einzigen Signal bei $\tau = 5,25$ (Halbwertsbreite bei 100°C : 4,5 Hz). Eine derartige Temperaturabhängigkeit des Spektrums beweist für das Photoisomere die Bullvalenstruktur (3). Aus den Signalintensitäten im Tieftemperatur-Spektrum geht hervor, daß von den zwölf möglichen stellungs-isomeren Bullvalendicarbonsäuredimethylestern nur solche (maximal vier Isomere) mit den Estergruppen an den Doppelbindungen vorhanden sind. Wie analog zur Analyse der Spektren von Bullvalencarbonsäuremethylester [3] und von zwei disubstituierten Bullvalenen [4] abgeleitet werden kann, herrscht das Isomere (4) im Gleichgewicht vor (Mindestanteil 75 %).

cis-9,10-Dihydronaphthalin-9,10-dicarbonsäureanhydrid (2) wandelt sich bei Belichtung (Hg-Niederdrucklampe) in Äther hauptsächlich in zwei photoisomere Anhydride (A und B) um. Die bisher nur mit etwa 90 % Reinheit erhaltene Verbindung A ist nach ihrem sehr einfachen NMR-Spektrum (bei 30°C nur ein Signal bei $\tau = 5,38$) Bullvalendicarbonsäureanhydrid. Für diese Struktur spricht außerdem, daß A bei der Umsetzung mit methanolischer HCl und danach mit Diazomethan Bullvalendicarbonsäuredimethylester (3) ergibt. Das Isomere B vom $\text{Fp} = 182\text{--}183^\circ\text{C}$ [UV-Spektrum mit $\lambda_{\text{max}} =$