

1,2-Dihalogen-benzocyclobutene (1), die aus $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Tetrabrom-*o*-xylol relativ einfach zugänglich sind^[2], wurden mit den entsprechenden primären aromatischen Aminen in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel und Triisopropanolamin als Hilfsbase umgesetzt; dabei entstanden (3a) und (3b) in Ausbeuten bis zu 40 %. Dieses Verfahren läßt sich infolge der relativ hohen Reaktionstemperatur nur zur Darstellung der thermisch besonders stabilen N-Arylisoindeole anwenden.

Für die Bildung von (3) ist vermutlich entscheidend, daß sich die *trans*-Form von (1) im polaren Dimethylsulfoxid in die *cis*-Form umlagert^[2b], die mit dem primären Amin zum Äthylenimin-Derivat (2) reagieren kann. Das gespannte Ringsystem (2) sollte durch cyclische Elektronenverschiebung in das durch Resonanzstabilisierung begünstigte (3) übergehen. In einer vergleichbaren Reaktion entstehen aus 1,2,3,4-Tetramethyl-*cis*-1,2-dichlorcyclobut-3-en und primären Aminen Pyrrol-Derivate^[3].

Bereits bei -10°C kann man N-Aryl-isoinndolin-N-oxide (4) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid/Triäthylamin einstufig in Ausbeuten bis zu 70 % in Isoindole (3) umwandeln. Die empfindlichen N-Oxide (4) werden aus den leicht zugänglichen N-Arylisoinndolinen (aus α, α' -Dibrom-*o*-xylol und Arylamin gebildet) mit 30-proz. H_2O_2 /Ameisensäure bei -10°C gewonnen und ohne Isolierung in (3) übergeführt. Dieses Verfahren wurde von uns bereits zur Synthese von N-Alkylisoinndolen^[4] angewendet. Einen Hinweis für das Auftreten von N-Acetoxyammonium-Salzen (5) als Zwischenstufen sehen wir in der Bildung des N-(4-Methoxy-2-acetoxyphenyl)isoinndolins (Fp = $112-114^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: 3H-Singulett bei $\tau = 7,6$ und $\tau = 6,15$, 4H-Singulett bei $\tau = 5,25$ und 7H-Multiplett bei $\tau = 2,4$ bis $3,2$), das bei der Acetolyse von (4a) offensichtlich durch Umlagerung^[5] von (5a) neben (3a) gebildet wird.

Die Isoindol-Struktur wird durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bewiesen: Das Multiplett der 6-Ring- und der 5-Ring-Protonen erscheint zwischen $\tau = 2,0$ und $3,2$, die Protonen der Methoxygruppe und der Methylgruppe liefern ein Singulett bei $\tau = 6,13$ bzw. $\tau = 7,56$.

Die UV-Spektren von (3a) und (3b) sind denen der erstmals von Lwowski^[6] dargestellten 1-Arylisoindeole sehr ähnlich:

(3a) in Methanol: $\lambda_{\text{max}} = 245 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,45$); $287,5$ ($4,02$)
 $298 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,03$); 337 ($3,66$)

(3b) in Methanol: $\lambda_{\text{max}} = 242,5 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,50$); 288 ($3,94$)
 $298 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,94$); 337 ($3,62$)

Struktur (3) wird weiterhin durch die Überführung der N-Arylisoindeole mit N-Phenyl-maleinsäure-imid bei 20°C in Diels-Alder-Addukte gestützt, denen die Konstitution von 1,4-(Arylimino)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbon-säure-N-phenylimiden zukommt, z.B. Ar = $\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, endo-Form: Fp = $136-137^{\circ}\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: 3H-Singulett bei $\tau = 7,7$, 2H-Quartett bei $\tau = 6,0-6,1$ und $\tau = 4,3-4,4$; exo-Form: Fp = $226-227^{\circ}\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: 3H-Singulett bei $\tau = 7,8$, 2H-Singulett bei $\tau = 6,5$ und $\tau = 4,5$.

Eingegangen am 27. Oktober 1964,
 ergänzt am 13. September 1966 [Z 322]

[1] IV. Mittlg. über Untersuchungen zur Chemie der Isoindole.—III. Mittlg.: R. Kreher u. J. Seubert, Tetrahedron Letters 1966, 3015.

[2a] M. P. Cava u. K. Muth, J. org. Chemistry 27, 757 (1962).

[2b] F. R. Jensen u. W. E. Coleman, J. org. Chemistry 23, 869 (1958).

[3] R. Criegee u. M. Krieger, Chem. Ber. 98, 387 (1965).

[4] R. Kreher u. J. Seubert, Angew. Chem. 76, 682 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 639 (1964).

[5] R. Huisgen, F. Bayerlein u. W. Heydkamp, Chem. Ber. 92, 3223 (1959).

[6] D. F. Veber u. W. Lwowski, J. Amer. chem. Soc. 85, 646 (1963).

Eine bequeme Darstellungsmethode für Senföle^[1]

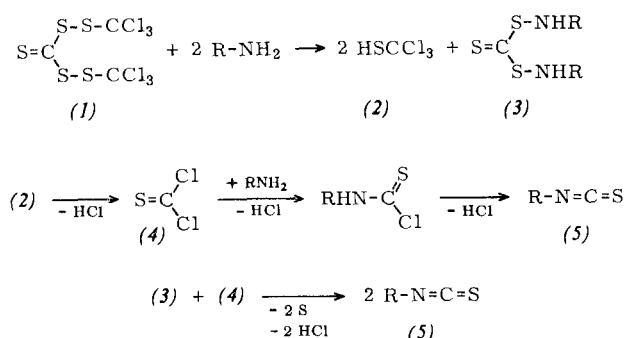
Von Dr. R. Gottfried

Institut für Pflanzenchemie der Technischen Universität
 Dresden, Tharandt

Trichlormethyl-disulfide werden wie andere Disulfide durch Basen^[2,3] in eine Sulfenylverbindung und ein Thiol gespalten. Das nach dem kinetischen Verlauf der Aminolyse als Zwischenprodukt anzunehmende Trichlormethylthiol (2) geht unter HCl-Eliminierung in Thiophosgen (4)^[2] über. Die leicht zu handhabenden Trichlormethyl-disulfide können damit zu den gleichen Reaktionen wie das giftige Thiophosgen dienen. So reagieren sie mit Thiolen in alkalischer Lösung zu Trithiocarbonaten^[4,5]. Mit mindestens 6 mol Amin auf 1 mol Trichlormethyl-disulfid in Äther- oder Benzollösung erhält man N,N'-disubstituierte Thioharnstoffe^[2], während mit höchstens 5 mol Amin Senföle entstehen.

Der Pentathio-diperkohlensäure-bis(trichlormethylester) (1), aus dem man durch thermische Zersetzung auch direkt Thiophosgen erhalten kann^[6], ist als preiswerte und reaktionsfähige Verbindung besonders geeignet, das Thiophosgen zu ersetzen. In reiner Form ist (1) eine haltbare, wenig flüchtige und wenig toxische rote Flüssigkeit, die aus Trichlormethansulphenylchlorid und überschüssigem Natriumtrithiocarbonat hergestellt wird^[2,6,7].

Wie Thiophosgen kann (1) auch in wäßriger Suspension mit Aminen zu Senfölen (5a)–(5d) reagieren, wobei auf 1 mol (1) nur 3 mol Amin benötigt werden, da der (identifizierte^[2]) Bis(N-organylsulfenyl)thioformaldehyd (3) mit (4) ebenfalls Senföl liefert.



| | R | Ausb. (%) |
|------|---------------|-----------|
| (5a) | Benzyl | 80 |
| (5b) | Phenyl | 75 |
| (5c) | p-Tolyl | 80 |
| (5d) | p-Chlorphenyl | 72 |

Eingegangen am 8. August 1966, ergänzt am 5. September 1966 [Z 319]

[1] IV. Mitteilung über Trichlormethansulphenyl-Verbindungen. III. Mittlg.: F. Fischer u. R. Gottfried, Z. Chem. 6, 145 (1966).

[2] F. Fischer u. R. Gottfried, J. prakt. Chem. [4] 30, 230 (1965).

[3] A. J. Parker u. N. Kharasch, Chem. Reviews 59, 583 (1959).

[4] M. Zbirovsky u. V. Ettel, Chem. Listy 52, 95 (1958).

[5] R. Gottfried, Dissertation, Technische Universität Dresden, 1966.

[6] F. Fischer u. R. Gottfried, Z. Chem. 4, 189 (1964); Angew. Chem. 76, 798 (1964).

[7] Reindarstellung nach F. Fischer u. R. Gottfried, DDR-Pat.-Anm. (9. Aug. u. 26. Nov. 1965).

Bis-(2,2'-biphenylyl)phosphor(v)wasserstoff und Bis-(2,2'-biphenylyl)phosphoranyl-Radikal

Von Priv.-Doz. Dr. D. Hellwinkel

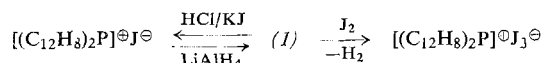
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Während frühere Versuche zur Darstellung von Wasserstoffverbindungen des fünfwertigen Phosphors und seiner höheren Homologen ohne Erfolg geblieben sind^[1-3], ist es nun gelun-

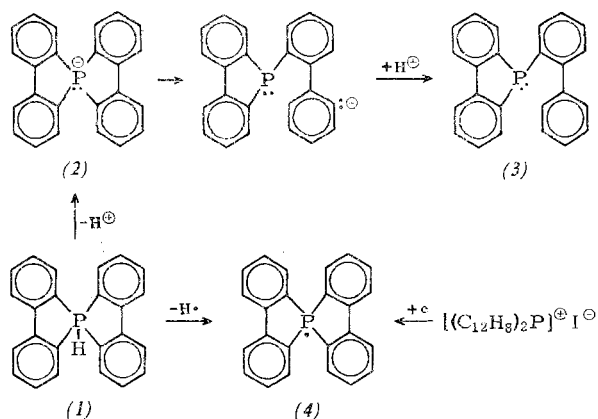
gen, ein stabiles Derivat des hypothetischen Phosphorans PH_5 zu synthetisieren.

Setzt man Bis-(2,2'-biphenylyl)phosphonium-jodid^[4] mit geringem LiAlH_4 -Überschuß unter Stickstoff in Äther in einem Doppelschlenkrohr unter Eiskühlung um, so kristallisiert nach Filtrieren und Kühlen auf -70°C Bis-(2,2'-biphenylyl)phosphoran (1) aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther erhält man das reine Produkt in 45%-iger Ausbeute, das unter N_2 im Dunkeln unbegrenzt, an der Luft einige Tage haltbar ist. Je nach Geschwindigkeit des Erhitzens zersetzt es sich unter Schwarzfärbung zwischen 95 und 100°C .

(1) wurde durch Elementaranalyse (C, H, P), ^1H -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{H-P}} = 9,33$ ppm; $J_{\text{H-P}} = 482$ Hz; in Benzol; interner Standard: TMS) und IR-Spektrum ($\nu_{\text{P-H}} = 2097$ cm^{-1}) identifiziert. Einen weiteren Konstitutionsbeweis bieten die unter Wasserstoff-Entwicklung verlaufenden Umsetzungen mit äthanolischer HCl oder äthanolischer Jod-Lösung, die in guten Ausbeuten das Bis-(2,2'-biphenylyl)phosphonium-Kation zurückliefern:



Mit Methyl- oder Butyllithium in Äther reagiert (1) unter Methan- bzw. Butan-Entwicklung zu einer dunkelvioletten Lösung, die sich innerhalb einer Stunde nahezu vollständig entfärbt. Überschüssiges LiAlH_4 reagiert mit (1) erst nach THF-Zusatz unter H_2 -Entwicklung zu einer intensiv blaugrünen Lösung, die sich ebenfalls im Verlauf einer Stunde entfärbt. Nach Äthanolyse läßt sich aus beiden Ansätzen 2-Biphenyl-2,2'-biphenylyl-phosphin (3) in etwa 75-proz. Ausbeute isolieren. (1) geht also offensichtlich mit starken Basen in die korrespondierende Base, das in Äther violette, in THF blaugrüne Bis-(2,2'-biphenylyl)phosphoran-yl-Anion (2)^[5] über, das sich unter Öffnen einer P-C-Bindung in ein farbloses Carbanion umlagert, das schließlich zu (3) protoniert wird.



Organische Phosphor-Radikale sind in der Regel sehr unbeständig, weshalb über diese nur wenige ESR-spektroskopische Untersuchungen vorliegen^[6-9].

Stellt man, unter strengstem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß, bei 20°C eine ca. 0,5 M Lösung von (1) in Benzol her, so beobachtet man eine schwache Violettfärbung, die im Verlauf einiger Stunden (auch wenn die Probe lediglich diffusum Tageslicht ausgesetzt bleibt) sehr intensiv wird. Das ESR-Spektrum zeigt ca. $1/2$ Std. nach Ansatz der Lösung ein gut ausgebildetes Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 18 Gauss; die Signalintensität wächst innerhalb von etwa 7 Std. auf den Endwert an, wobei allmählich – wegen der zunehmenden Radikalkonzentration – das Dublett in ein Singulett übergeht (in weniger konzentrierten Lösungen bleibt das Dublett erhalten). Gleichzeitig läßt sich im ^1H -NMR-Spektrum das Verschwinden des ursprünglich kräftigen Dubletts ($J = 482$ Hz) des an den Phosphor gebundenen Wasserstoffs beobachten. Diese Befunde sprechen für eine

quantitative Umwandlung von (1) in das Bis(2,2'-biphenylyl)phosphoran-yl-Radikal (4).

Das Radikal (4) – charakterisiert durch das ESR-Dublett – entsteht auch, wenn man Bis-(2,2'-biphenylyl)phosphonium-jodid^[4] mit Na/K-Legierung in Benzol behandelt und beim Auftreten einer rotvioletten Färbung sofort abfiltriert, um die Weiterreaktion zum Anion zu verhindern.

Eingegangen am 1. August 1966 und 2. September 1966
[Z 317]

- [1] G. Wittig u. K. Torsell, Acta chem. scand. 7, 1293 (1953).
- [2] E. Wiberg u. K. Mödritzer, Z. Naturforsch. 11b, 747 (1956).
- [3] R. R. Sauers, Chem. and Ind. 1960, 717.
- [4] D. Hellwinkel, Chem. Ber. 98, 576 (1965).
- [5] Vgl. A. Maercker, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1960; G. Wittig u. A. Maercker, unveröffentlicht.
- [6] E. Müller, H. Eggensperger u. K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 658, 103 (1962).
- [7] A. H. Cowley u. M. H. Hnoosh, J. Amer. chem. Soc. 88, 2595 (1966).
- [8] A. D. Britt u. E. T. Kaiser, J. org. Chemistry 31, 112 (1966).
- [9] U. Schmidt, K. Kabitzke, K. Markau u. A. Müller, Chem. Ber. 99, 1497 (1966).

Äthyl-bis-cyclopentadienyl-zirkonium-chlorid und seine Umsetzung mit Triäthylaluminium

Von Prof. Dr. H. Sinn und cand. chem. G. Oppermann

Lehrstuhl für Angewandte Chemie,
Institut für Anorganische Chemie, Universität Hamburg

Bis-cyclopentadienyl-zirkonium-dichlorid reagiert mit Triäthylaluminium- oder mit Äthylaluminium-chloriden unter Abspaltung von Äthan, ohne daß dabei wie bei der entsprechenden Titanverbindung, die als Katalysator für die Niederdruck-Polymerisation des Äthylens Interesse besitzt, eine Verbindung mit niedrigerer Oxidationsstufe des Zirkoniums gebildet wird^[1].

Wir stellten nun durch Grignardierung von Cp_2ZrCl_2 bei 0°C in CH_2Cl_2 die Verbindung Äthyl-bis-cyclopentadienyl-Zr(IV)-chlorid analog zur Titanverbindung^[2] her. Die leuchtend gelbe Verbindung wurde aus dem Umsetzungsprodukt mit Heptan extrahiert und bei -80°C ausgefroren. Die Ausbeute betrug 27 %, bezogen auf eingesetztes, und 54 %, bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cp}_2\text{ZrCl}$ ist eine kristalline, intensiv gelbe, diamagnetische Verbindung [$\chi_g = -(0,44 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$], die durch Licht, Luft und Wasser zerstört wird. Sie ist unter Stickstoff aufbewahrt bei 0°C beständig.

Wir setzten $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cp}_2\text{ZrCl}$ (1,4 mmol) bei 20°C und Normaldruck mit 14,7 mmol $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ um; dabei löste sich die Verbindung mit gelbroter Farbe rasch auf. Nach kurzer Zeit begann Gasentwicklung unter Farbvertiefung. Das sich abspaltende Gas ist ausschließlich Äthan, während bei der entsprechenden Reaktion der Titanverbindung Äthan und Äthylen gebildet werden. Nach 19 min war 1 mol C_2H_6 /Gramm-Atom Zr entwickelt worden. Für die Abspaltung dieses ersten Mols C_2H_6 läßt die Zeit-Umsatz-Kurve eine Reaktion zweiter Ordnung, bezogen auf Zirkonium, vermuten.

Nach Beendigung der Gasentwicklung hatte der Reaktionsansatz eine Grammsuszeptibilität $\chi_g = -(0,69 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$, d.h. die durch Äthanabspaltung gebildete Verbindung ist diamagnetisch.

Eingegangen am 25. August 1966 [Z 316]

- [1] D. S. Breslow u. N. R. Newburg, J. Amer. chem. Soc. 81, 81 (1959); H. Sinn u. E. Kolk, Angew. Chem. 77, 738 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 713 (1965); J. organometallic Chem., im Druck.
- [2] K. Claus u. H. Bestian, DBP 1037446.