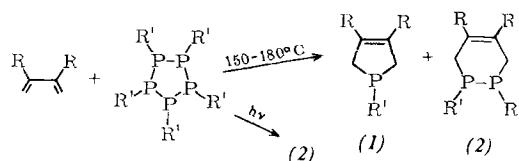


	Verfahren	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	NMR [a]	Derivate [b]
<i>Phospholene (1)</i> R = H R' = CH ₃ R = CH ₃ R' = CH ₃	Erhitzen Erhitzen	10 23	115/760 55–57/12	Doublett $\tau = 9,15$ ppm (3 H) $J = 3,3$ cps Singulett $\tau = 8,30$ ppm (6 H) Multiplett $\tau = 7,12$ –ca. 8,55 ppm (4 H)	B, Fp = 189 °C B, Fp = 183,5 °C
R = CH ₃ R' = C ₆ H ₅	Erhitzen	23	65–67/0,05		B, Fp = 219–221 °C
<i>Δ⁴-Tetrahydro-1,2-diphosphorin (2)</i> R = H R' = CH ₃ R = H R' = C ₂ H ₅ R = CH ₃ R' = CH ₃	Erhitzen Bestrahlung Erhitzen Bestrahlung	22 19 40 53	82–83/11 114/9 100/8	Triplette $\tau = 9,02$ ppm (6 H) $J = 10,6$ cps Singulett $\tau = 8,20$ ppm (6 H) Multiplett $\tau = 7,37$ –8,47 ppm (4 H)	D, Fp = 176–177 °C D, Fp = 94 °C D, Fp = 193 °C
R = CH ₃ R' = C ₆ H ₅	Erhitzen	25	150/0,005		D, Fp = 178–179 °C

[a] Ohne Lösungsmittel; TMS als innerer Standard.

[b] B = *P*-Benzylphospholenumbromid; D = *Δ⁴-Tetrahydro-1,2-diphosphorin-P,P'-disulfid.*

Nach 20-stündigem Erhitzen von Cyclophosphinen mit Dienen auf 150 bis 180 °C konnten wir aus dem Reaktionsansatz ein Gemisch von Phospholen (1) und Tetrahydro-1,2-diphosphorin (2) in einer Gesamtausbeute von 40 bis 60 % destillieren, das sich durch fraktionierende Destillation in die Komponenten trennen ließ. Mit besserer Ausbeute und ohne gleichzeitige Bildung des Phospholens (1) erhielt man das *Δ⁴-Tetrahydro-1,2-diphosphorin (2)* durch Bestrahlung des Cyclophosphin-Dien-Gemisches mit einer Hg-Hochdrucklampe.



Die Struktur der Phospholene und *Δ⁴-Tetrahydro-1,2-diphosphorine* – letztere sind Abkömmlinge eines bisher nicht beschriebenen Ringsystems – folgt aus ihrer Zusammensetzung, ihren Molgewichten (massenspektrometrisch bestimmt) und ihren NMR-Spektren.

Die *Δ⁴-Tetrahydro-1,2-diphosphorine* reagieren mit Alkylierungsmitteln rasch zu Monophosphoniumsalzen und mit Schwefel zu *P,P'*-Disulfiden.

Eingegangen am 1. August 1966 [Z 344]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] 3. Mitteilung über Phosphinidene. – 2. Mitteilung: [3].
- [2] U. Schmidt u. Ch. Osterroht, Angew. Chem. 77, 455 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 437 (1965).
- [3] U. Schmidt, R. Schröder u. H. Achenbach, Angew. Chem. 78, 307 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 316 (1966).

Stabile Nitroaryllithium-Verbindungen^[1]

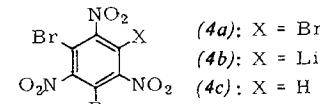
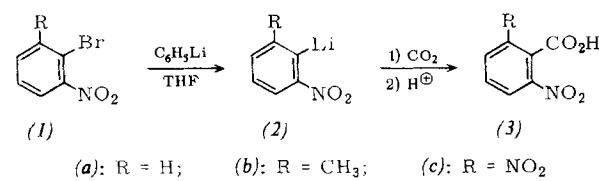
Von Doz. Dr. G. Köbrich und Dipl.-Chem. P. Buck

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Nitrosubstituierte Aryllithium-Verbindungen waren bisher unbekannt^[2]. Bei der Einwirkung von Phenyllithium auf Nitrobenzol wird nicht die acide ortho-Position metalliert, sondern ausschließlich die Nitrogruppe angegriffen und das Phenyllithium zu Lithiumphenolat oxidiert^[3].

Wir erhielten das schwarzrote *o*-Nitrophenyllithium (2a) mit nahezu quantitativer Ausbeute bei der Umsetzung von *o*-Nitrobrombenzol mit Phenyllithium in Tetrahydrofuran (THF) unterhalb –100 °C. Die Verbindung (2a) und die entspre-

chend synthetisierten Derivate (2b) und (2c) wurden als Carbonsäuren (3), die Verbindung (4b) als Hydrolyseprodukt (4c) charakterisiert.



	Ausb. [%]	Fp [°C]
(1a) → (3a)	87–97	148
(1b) → (3b)	92	151–152
(1c) → (3c)	67	207
(4a) → (4c)	80	135

Der Einfluß von Temperatur und Lösungsmittel auf die Bildungstendenz und Stabilität von (2a) zeigt, daß Halogen-Metall-Austausch und Reduktion der Nitrogruppen Kon-

Temp. [°C]	in THF			in Äther		
	(3a)	Phenol	Brom- benzol	(3a)	Phenol	Brom- benzol
–102	87 %	2 %	87 %	52 %	31 %	62 %
–81	61	20	68	38	42	
–61	13	19	64	25	43	35
–41	6	24	58	0	52	36

kurrenzreaktionen sind: Der bei tiefer Temperatur in THF dominierende Br/Li-Platzwechsel zu (2a) [\rightarrow (3a)] und Brombenzol wird bei Verwendung von Äther statt THF und bei erhöhter Temperatur zunehmend vom Angriff an der Nitrogruppe überspielt, wie die anwachsende Phenolausbeute zeigt.

Beim *m*- und noch ausgeprägter beim *p*-Nitrobrombenzol tritt die Phenolatbildung selbst unter Bedingungen in den Vordergrund, die beim *o*-Nitrobrombenzol für die Metallierung optimal sind, während Di- und Trinitroaromatene, bei denen die Nitrofunktionen nicht [wie bei (4)] durch sperrige Substituenten aus der Aromatenebene herausgedreht werden, Phenyllithium wahrscheinlich am Kern addieren, wie es Severin et al.^[4] für Grignard-Verbindungen beschrieben haben.

Die Diskrepanzen zwischen den Ausbeuten an (*3a*) und Brombenzol zeigen, daß sich *o*-Nitrophenyllithium schon oberhalb -80°C merklich zersetzt. Dabei findet sich kein Hinweis auf das intermediäre Auftreten von Dehydrobenzol.

Eingegangen am 5. Oktober 1966 [Z 341]

[1] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

[2] Vgl. z.B. R. D. Topsom u. J. Vaughan, J. chem. Soc. (London) 1957, 2842.

[3] P. Buck, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1966.

[4] Th. Severin u. M. Adam, Chem. Ber. 97, 186 (1964).

Aminolyse von C—C-Bindungen

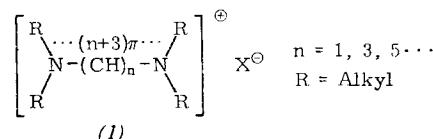
Von Dipl.-Chem. H. E. Nikolajewski und Dr. S. Dähne

Institut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

und von Prof. Dr. B. Hirsch und Dr. E.-A. Jauer

Institut für Farbenchemie
der Technischen Universität Dresden

Annähernd im idealen Polymethinzustand^[1] vorliegende Polymethincyanin-Farbstoffe (*1*) besitzen infolge ihrer stark alternierenden π -ElektronendichteVerteilung entlang der



Kette polare C—C-Bindungen. Wir haben gefunden, daß sich diese aminolytisch spalten lassen. Es entstehen Polymethincyanine mit kürzeren Ketten.

Die Geschwindigkeit der Aminolyse nimmt mit steigender Kettenlänge stark zu. Undecamethincyanine (*1*), $n = 11$, und Nonamethincyanine (*1*), $n = 9$, werden durch stark basische sekundäre Amine bereits bei Raumtemperatur, Heptamethincyanine (*1*), $n = 7$, dagegen erst bei mehrständigem Kochen der alkoholischen Lösung merklich gespalten. Das Pentamethincyanin (*1*), $n = 5$, läßt sich unter diesen Bedingungen nicht zum Trimethincyanin (*1*), $n = 3$, abbauen.

Kocht man beispielsweise das Dimethyl-(9-dimethylamino-2,4,6,8-nonatetraenyliden)ammonium-perchlorat (*1*), $n = 9$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{ClO}_4$ ^[2], 30 min mit einem Überschuß von 8-proz. alkoholischer Dimethylamin-Lösung unter Rückfluß, so wechselt die Farbe der Lösung von tiefblau nach orange-violett, und beim Abkühlen fällt nahezu reines Dimethyl-(7-dimethylamino - 2,4,6 - heptatrienyliden)ammonium - perchlorat (*1*), $n = 7$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{ClO}_4$, in grünen Nadeln aus (Ausbeute 65 %).

Die Reaktion läßt sich als nucleophile Substitution an einer positiven Methingruppe unter Abspaltung von Enamin deuten. Bei Verwendung von stabilen Enaminen^[3] oder von 1,1-Bisdimethylamino-äthylen^[4] können in Umkehrung der Aminolyse langkettige Polymethine aufgebaut werden.

Eingegangen am 30. September 1966 [Z 342]

[1] S. Dähne u. D. Leupold, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 618 (1966).

[2] H. E. Nikolajewski, S. Dähne, B. Hirsch u. E.-A. Jauer, Chimia 20, 176 (1966).

[3] H. E. Nikolajewski, S. Dähne u. B. Hirsch, unveröffentlicht.

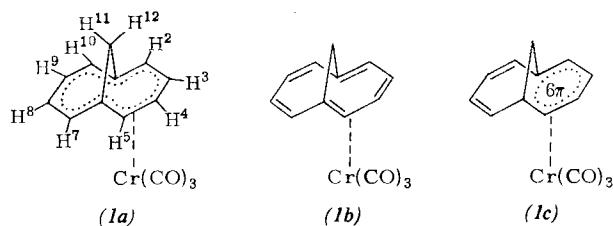
[4] Ch. Jutz u. E. Müller, Angew. Chem. 78, 747 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 724 (1966).

Zur Struktur des Tricarbonyl-1,6-methano-cyclodecapentaen-chroms

Von Dr. H. Günther und Dr. W. Grimme

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Die Bestimmung vicinaler Kopplungskonstanten zwischen Protonen an benachbarten C—C-Bindungen gestattet es in einzelnen Fällen, cyclisch konjugierte olefinische (lokalisierte) von aromatischen (delokalisierten) π -Elektronensystemen zu unterscheiden^[1,2]. Beim kürzlich synthetisierten Tricarbonyl-1,6-methanocyclodecapentaen-chrom (*1*)^[3] interessierte uns die Frage, ob der Ligand weiterhin ein delokalisiertes 10- π -Elektronensystem (*1a*) besitzt oder ob eine Struktur mit fixierten Doppelbindungen (*1b*) oder eine Kombination von delokalisiertem 6- π -Elektronensystem und isoliertem Dien (*1c*) vorliegt.



Chemische Verschiebungen [ppm] [a]

$\tau_2 = \tau_5$	$\tau_3 = \tau_4$	$\tau_7 = \tau_{10}$
3,799	5,671	3,232
$\tau_8 = \tau_9$	τ_{11}	τ_{12}
3,584	11,769	11,138

Kopplungskonstanten [Hz]

$J_{2,3} = J_{4,5}$	$J_{3,4}$	$J_{2,4} = J_{3,5}$	$J_{2,5}$	
7,05	7,31	0,37	1,18	
$J_{7,8} = J_{9,10}$	$J_{8,9}$	$J_{7,9} = J_{8,10}$	$J_{7,10}$	
8,16	9,22	0,24	1,56	
$J_{2,11} = J_{5,11}$	$J_{2,12} = J_{5,12}$	$J_{7,11} = J_{10,11}$	$J_{7,12} = J_{10,12}$	$J_{11,12}$
0,91	< 0,4	< 0,3	1,08	8,90

[a] Bezogen auf Tetramethylsilan (= 10,0 ppm) als inneren Standard; Spektren wurden in C_6D_6 bei 60 MHz mit einem Varian-A-60-A-Spektrometer aufgenommen.

Die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums von (*1*) (vgl. Tabelle) bestätigt die unsymmetrische Anordnung der Metallcarbonylgruppe^[3]. Das Spektrum läßt sich als Überlagerung eines AA'XX'- und eines AA'BB'-Systems behandeln. Die Zuordnung der Resonanzfrequenzen stützt sich auf die Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen Methylen- und α -ständigen Ringprotonen (wobei $J_{\text{anti}} > J_{\text{syn}}$ gilt^[1,4]) sowie auf Doppelresonanz-Experimente^[5]. Der Befund $\tau_{11} > \tau_{12}$ ist nur mit der anti-Stellung von Tricarbonylchrom- und Methylengruppe vereinbar.

Die vicinalen Kopplungskonstanten der mit dem Metall koordinierten Molekülhälften zeigen keine nennenswerte Alternation, wie man sie etwa beim Tricarbonyl-cycloheptaen-molybdän beobachtet^[6]. Die mit der Komplexbildung verbundene Abnahme um ca. 2 Hz gegenüber den analogen Größen im freien 1,6-Methanocyclodecapentaen (*2*)^[1] entspricht den bei anderen Metallkomplexen gemachten Erfahrungen^[7]. Die vicinalen Kopplungskonstanten der nicht koordinierten Molekülhälften, die ebenfalls nur wenig alternieren, sind den Werten für (*2*)^[1] ähnlich. Für (*1b*) und (*1c*) sollte dagegen $J_{7,8} > J_{8,9}$ sein, wie Untersuchungen an cycli-