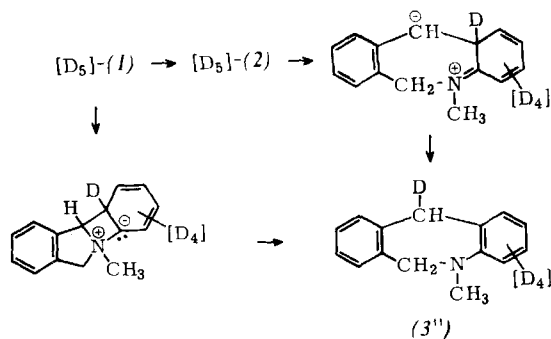


stabil bekannten 1-Amino-benzocyclobutene [2,3] ausgeschlossen werden. Versuche, die intermediäre Komponente (2) zu isolieren, sind im Gang.



Eingegangen am 28. April 1967 [Z 503]

[*] Prof. Dr. P. P. Gaspar und T. C. Carpenter
Department of Chemistry, Washington University
Saint Louis, Missouri 63130, USA

[1] G. Wittig, G. Closs u. F. Mindermann, *Liebigs Ann. Chem.* 594, 89 (1955).

[2] L. Horner, W. Kirmse u. K. Muth, *Chem. Ber.* 91, 430 (1958).

[3] J. A. Skorcz u. J. E. Robertson, *J. med. Chemistry* 8, 255 (1965).

Reaktion von Dehydrobenzol mit α -Methylstyrol

Von E. Wolthuis und W. Cady[*]

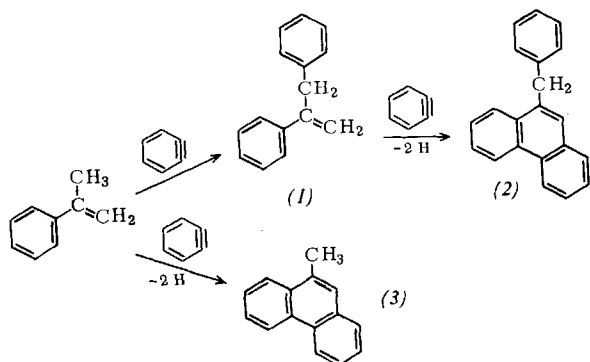
Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Dehydrobenzol reagiert mit Isosafrol und Isoeugenol unter normaler 1,4-Addition zu substituierten Phenanthrenen [1]. Wir fanden, daß die Umsetzung von Dehydrobenzol mit α -Methylstyrol sowohl unter Substitution als auch unter Addition verläuft.

Lösungen von 0,1 mol Anthranilsäure in Tetrahydrofuran (THF) und von 0,19 mol Isoamylnitrit in THF wurden bei 55 bis 60°C gleichzeitig zu einer Lösung von 0,1 mol α -Methylstyrol in THF gegeben. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Benzol gelöst und die Lösung mit verdünnter Natronlauge extrahiert, um dunkelfarbige saure Verbindungen, u.a. Acridon, zu entfernen. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde der Rückstand in Hexan gelöst, von ungelöstem Acridon filtriert und an einer Aluminiumoxid-Säule chromatographiert. Mit Hexan und anschließend mit Hexan, das bis zu 20% Benzol enthielt, ließen sich folgende Verbindungen in der Reihenfolge, in der sie genannt sind, eluieren:

2,3-Diphenylpropen (1) [2], 6,19 g (32%), Kp = 100–105°C/1 Torr, 293°C/750 Torr. Strukturbeweis: NMR-Spektrum, Hydrierung, Bromierung.

9-Benzylphenanthren (2) [3], 4,70 g (17,5%), Fp = 155 bis 156°C; Pikrat: Fp = 120,5–121°C. Strukturbeweis: NMR-Spektrum, UV-Spektrum.



9-Methylphenanthren (3) [4], 0,75 g (4%), Fp = 93,1–93,6°C, Pikrat: Fp = 154,5–156°C. Strukturbeweis: NMR-Spektrum, UV-Spektrum.

Verbindung (3) sollte sich durch eine normale Diels-Alder-Reaktion und anschließende Aromatisierung unter Abspaltung von Wasserstoff bilden. Die intermediäre Dihydro-Verbindung konnten wir jedoch ebenso wenig finden wie Benzol (Gaschromatographie), das sich bei der Reaktion des abgespaltenen Wasserstoffs mit Dehydrobenzol bilden müßte.

Verbindung (1) entsteht vermutlich bei der Substitution des Allyl-Wasserstoffs durch einen Phenylrest. Die Ausbeuten an (1) und (3) zeigen, daß diese Substitution mit der 1,4-Addition konkurrenzfähig ist.

Verbindung (2) bildet sich aus (1) durch 1,4-Addition von Dehydrobenzol. Erzeugt man nämlich Dehydrobenzol in einer Lösung von (1) in Tetrahydrofuran, so erhält man (2) als einziges Produkt.

Eingegangen am 7. März 1967 [Z 462]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Dr. E. Wolthuis und W. Cady
Chemistry Department, Calvin College
1331 Franklin Street, S.E.
Grand Rapids, Michigan 49506 (USA)

[1] S. F. Dyke, A. R. Marshall u. J. P. Watson, *Tetrahedron* 22, 2515 (1966).

[2] K. T. Serijan u. P. H. Wise, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 4766 (1951).

[3] W. Bonner u. A. Mosher, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 4249 (1948).

[4] M. Sargent u. C. Timmons, *J. chem. Soc. (London)* 1964, 5544.

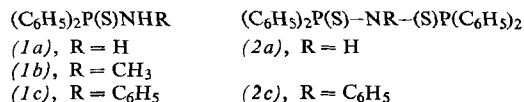
Produkte der thermischen Zersetzung von Diphenylthiophosphinsäureamiden. Neue Synthesen von Phosphorheterocyclen

Von R. A. Shaw und E. H. M. Ibrahim[*]

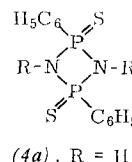
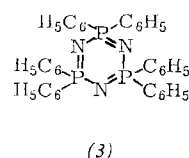
Herrn Professor Georg Wittig in Verehrung zum 70. Geburtstag gewidmet

Über die thermische Zersetzung von Phenylthiophosphonsäure-diamiden haben wir bereits berichtet [1]. Bei Diphenylthiophosphinsäureamiden (1) spielt sich die thermische Zersetzung in noch komplizierterer Weise ab.

Die Stammverbindung (1a) zersetzt sich bei 280°C in ca. 1/2 Std. unter NH₃-Entwicklung zu dem nichtcyclischen Dimeren, dem Bis(diphenylthiophosphinsäure)imid (2a) (Ausb. 68%; Fp = 213°C). Daneben entstanden 2,2,4,4,6,6-Hexa-

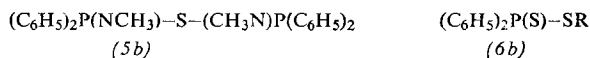


phenyl-1,3,5-triaza-triphosphorin (3) (Ausb. 7%; Fp = 232°C) und das cyclische Dimere 2,4-Diphenylcyclodiphosphazan-2,4-bissulfid (4a) (Ausb. 17,3%; Fp = 242°C) unter H₂S- bzw. Benzol-Abspaltung. Die Strukturen (2a), (3) und (4a) haben wir durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und IR-Spektroskopie, für (3) weiterhin durch Mischschmelzpunkt und für (4a) durch hydrolytische Spaltung bewiesen.

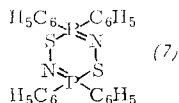


Die thermische Zersetzung von (1b) (300–310°C; ca. 1/2 Std.) führt zu (3) als Hauptprodukt; als begleitende neue Verbindung findet man Bis(diphenyl-N-methylimidophosphin-

säure)-thioanhydrid (5b) (Ausb. 2,5 %; Fp = 169–170 °C) und ferner Diphenyldithiophosphinsäure-methylester (6b) (Ausb. 12,6 %; Fp = 85 °C). Die Struktur (5b) wurde durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie bewiesen.



Wiederum anders verhält sich (1c) bei der thermischen Zersetzung (310–320 °C; ca. 1/2 Std.). Man erhält (2c) (Ausb. 43 %; Fp = 220 °C) sowie 3,3,6,6-Tetraphenyl-2,5,1,4,3,6-diazadithiadiphosphorin (7) (Ausb. 36 %; Fp = 265 °C), das auch durch thermische Zersetzung von Phenylthiophosphonsäure-dianilid entsteht^[2]. Die Struktur von (7) folgt aus Elementaranalyse, Molekulargewicht und hydrolytischer Spaltung zu Diphénylphosphinsäure^[1].



Für alle angeführten Verbindungen wurden treffende Elementaranalyse-Werte gefunden. Da die Ausbeute an (3) in der Reihe (1b) > (1a) > (1c), d.h. R = CH₃ > R = H > R = C₆H₅, rasch abnimmt, scheint die Elektronendonorfähigkeit dieser Gruppen für die Cyclotrimerisierung von (1) wesentlich zu sein.

Eingegangen am 7. April 1967 [Z 482]

[*] Prof. Dr. R. A. Shaw und E. H. M. Ibrahim
Department of Chemistry, Birkbeck College
(University of London),
Malet Street, London, W.C. 1., England

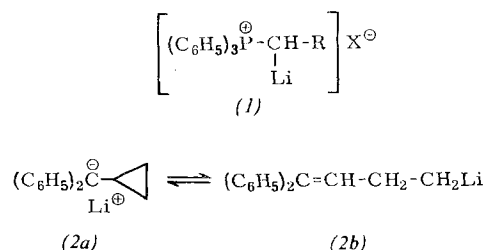
- [1] E. H. M. Ibrahim u. R. A. Shaw, Chem. Commun. 1966, 244.
[2] R. A. Shaw u. F. B. G. Wells, Chem. and Ind. 1960, 1189;
K. G. Acock, R. A. Shaw u. F. B. G. Wells, J. chem. Soc. (London) 1964, 121.

Cyclopropylmethylen-triphenylphosphoran^[1]

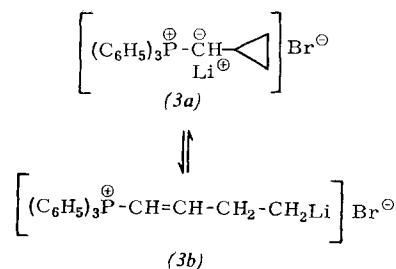
Von A. Maercker[*]

Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag
in Verehrung und Dankbarkeit gewidmet

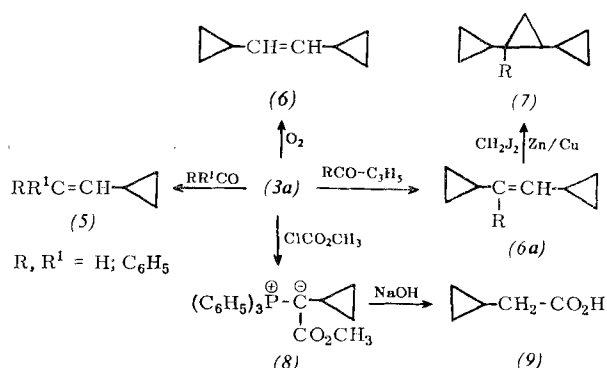
Die aus Phosphoniumsalzen und Phenyllithium dargestellten Wittig-Reagentien unterscheiden sich deutlich von lithiumsalz-freien Yliden^[2] und werden daher oft als metallierte Phosphoniumsalze (1) formuliert^[3].



Mit dem Ziel, eine Aussage über den Charakter der Lithium-Kohlenstoff-Bindung in diesen Yliden machen zu können, bereiten wir Verbindung (1), mit R = Cyclopropyl. Nach unseren Erfahrungen mit dem System (2a) ⇌ (2b)^[4], das bei kovalenter Lithium-Kohlenstoff-Bindung (in Äther) offenkettig vorliegt, bei weitgehend ionischer Bindung (in Tetrahydrofuran) dagegen als Cyclopropylmethanid (2a), war zu erwarten, daß (3a) in Äther nur dann stabil sein kann, wenn die Lithium-Kohlenstoff-Bindung stärker ionisiert ist als in (2a), andernfalls sollte Umlagerung zu (3b) eintreten.



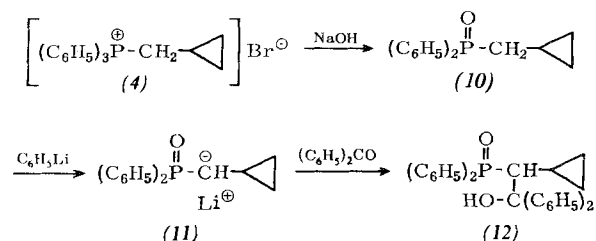
Das aus Triphenylphosphin und Cyclopropylmethylbromid zugängliche Cyclopropylmethyl-triphenylphosphonium-bromid (4) (10-tägg. Kochen in Benzol; Ausb. 77 %, Fp = 175–177 °C) reagiert mit ätherischem Phenyllithium zum gelbrotten Ylid (3a), das bei der Wittig-Reaktion^[5] mit Carbonylverbindungen schon bei Raumtemperatur Cyclopropyläthylen-Derivate (5) liefert (siehe Tabelle).



Hergestellte Cyclopropyläthylen-Derivate (5) (12 Std., in Äther bei Raumtemp.).

R	R'	Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	67	95/0,01
C ₆ H ₅	H	90	99/13
C ₆ H ₅	Cyclopropyl	86	65/0,01

Bei der Autoxidation^[6] von (3a) oder bei Umsetzung mit Cyclopropylketonen in Äther bei Raumtemperatur entstehen 1,2-Dicyclopropyläthylen-Derivate (6a), die nach der Simons-Smith-Reaktion^[7] in Tercyclopropane (7) übergeführt werden können. Die Umsetzung von (3a) mit Chlorameisensäure-methylester in Äther führt unter Umylidierung^[8] zum gelben (Cyclopropyl-methoxycarbonyl-methylen)-triphenylphosphoran (8) (Ausb. 41 %; Fp = 133–137 °C), das beim Verseifen in Cyclopropylessigsäure (9) (84 %) und Triphenylphosphinoxid (98 %) übergeht. Eine Ringöffnung zu (3b) wurde in keinem Fall beobachtet, d.h. die Lithium-Kohlenstoff-Bindung in (3a) muß weitgehend ionisiert sein^[9].



Aus (4) entsteht beim Kochen mit 2 N NaOH das Phosphinoxid (10) (Ausb. 95 %, Fp = 134–136 °C). Das daraus bei der Umsetzung mit Phenyllithium in Äther erhältliche Methanid (11) ist ebenfalls stabil und lagert sich auch als Magnesiumsalz nicht um. Das System (2a) ⇌ (2b) dagegen liegt mit Magnesium als Kation selbst in Hexamethylphosphortriamid offenkettig, d.h. kovalent, vor. Aus (11) erhält