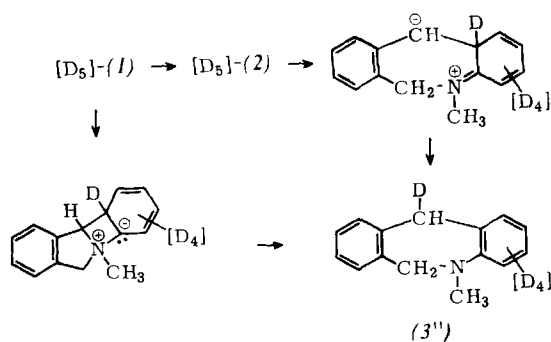


stabil bekannten 1-Amino-benzocyclobutene [2,3] ausgeschlossen werden. Versuche, die intermediäre Komponente (2) zu isolieren, sind im Gang.



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 $\alpha$ -Methylstyrol

Von E. Wolthuis und W. Cady[\*]

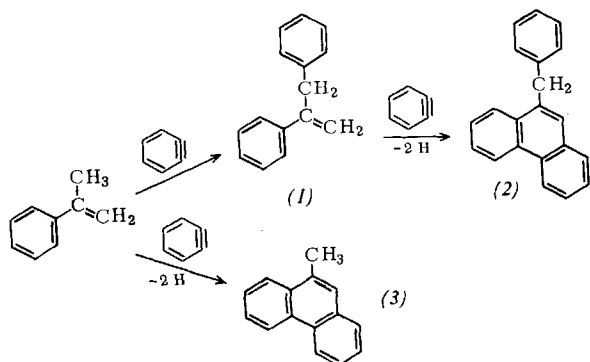
Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Dehydrobenzol reagiert mit Isosafrol und Isoeugenol unter normaler 1,4-Addition zu substituierten Phenanthrenen [1]. Wir fanden, daß die Umsetzung von Dehydrobenzol mit  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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.

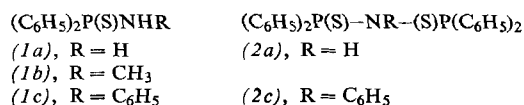
## Produkte der thermischen Zersetzung von Diphenylthiophosphinsäureamiden. Neue Synthesen von Phosphorheterocyclen

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

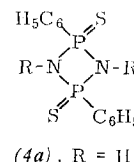
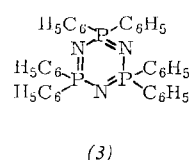
Herrn Professor Georg Wittig in Verehrung zum 70. Geburtstag gewidmet

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 NH<sub>3</sub>-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 H<sub>2</sub>S- 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-