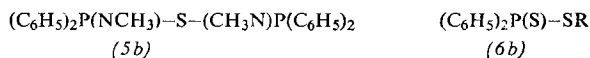
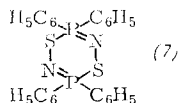


säure)-thioanhydrid (5b) (Ausb. 2,5 %; Fp = 169–170 °C) und ferner Diphenyldithiophosphinsäure-methylester (6b) (Ausb. 12,6 %; Fp = 85 °C). Die Struktur (5b) wurde durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie bewiesen.



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.

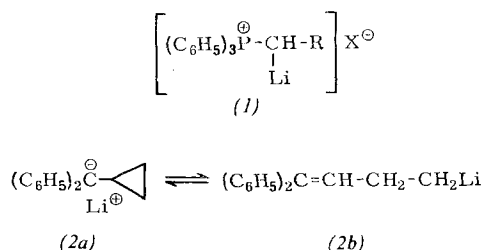
[2] R. A. Shaw u. F. B. G. Wells, Chem. and Ind. 1960, 1189;
K. G. Acock, R. A. Shaw u. F. B. G. Wells, J. chem. Soc. (London) 1964, 121.

Cyclopropylmethylen-triphenylphosphoran^[1]

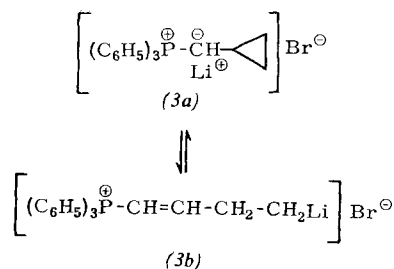
Von A. Maercker[*]

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

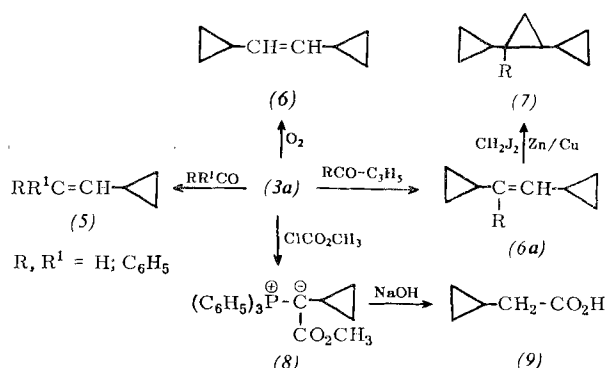
Die aus Phosphoniumsalzen und Phenyllithium dargestellten Wittig-Reagentien unterscheiden sich deutlich von lithiumsalz-freien Yliden^[2] und werden daher oft als metallierte Phosphoniumsalze (1) formuliert^[3].



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.



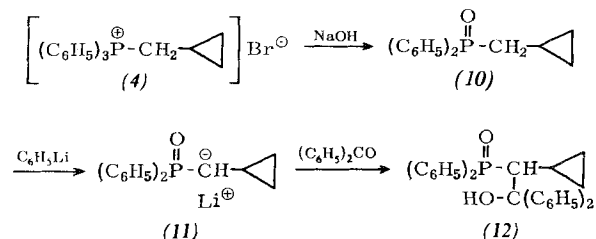
Das aus Triphenylphosphin und Cyclopropylmethylbromid zugängliche Cyclopropylmethyl-triphenylphosphonium-bromid (4) (10-tägg. Kochen in Benzol; Ausb. 77 %, Fp = 175–177 °C) reagiert mit ätherischem Phenyllithium zum gelbten Ylid (3a), das bei der Wittig-Reaktion^[5] mit Carbonylverbindungen schon bei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

man mit Benzophenon das Carbinol (12) (Ausb. 80 %, Fp = 218–218,5 °C), das beim Kochen mit Kalium-tert.-butanolat in Benzol^[10] 55 % 2-Cyclopropyl-1,1-diphenyläthylen (5) ($R = R^1 = C_6H_5$) und 50 % Diphenylphosphinsäure liefert. (10) kann auch direkt durch Kochen mit Kalium-tert.-butanolat und Benzophenon in das Olefin (5) übergeführt werden^[10]; die Ausbeuten sind jedoch schlechter.

Eingegangen am 25. April 1967 [Z 499]

[*] Dr. A. Maercker

Institut für Organische Chemie der Universität
852 Erlangen, Henkestraße 42

[1] Herrn Prof. Dr. G. Hesse sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

[2] Auf diese Tatsache wies H. J. Bestmann, Diskussionen beim IUPAC-Symposium über phosphororganische Verbindungen, Heidelberg, Mai 1964, hin. Vgl. auch H. J. Bestmann u. B. Aranson, Chem. Ber. 95, 1513 (1962).

[3] M. Schlosser u. K. F. Christmann, Angew. Chem. 78, 115 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 126 (1966).

[4] A. Maercker u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 88, 1742 (1966).

[5] A. Maercker, Org. Reactions 14, 270 (1965).

[6] H. J. Bestmann u. O. Kratzer, Chem. Ber. 96, 1899 (1963).

[7] H. E. Simmons u. R. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. 81, 4256 (1959).

[8] H. J. Bestmann u. H. Schulz, Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964).

[9] Das Verhalten entsprechender Stickstoff-Ylide, bei denen nur eine induktive Stabilisierung der negativen Ladung möglich ist, soll untersucht werden.

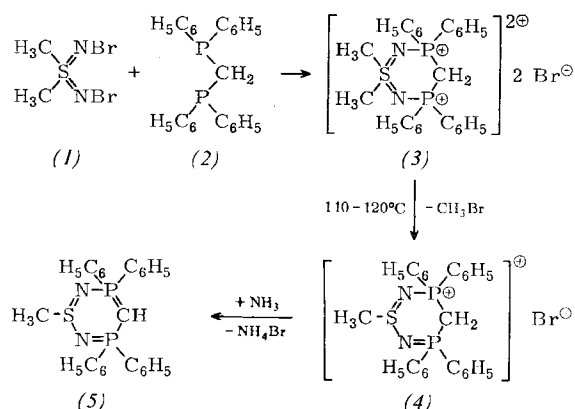
[10] L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel u. G. Klahre, Chem. Ber. 92, 2499 (1959).

1-Methyl-3,3,5,5-tetraphenyl-1-thia-3,5-diphospha^v-2,6-diazin^[1]

Von R. Appel und D. Hänssgen[*]

Herrn Professor Georg Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

N,N'-Dihalogenverbindungen der Dialkylschwefeldiimide (Sulfodiiimide) (1) reagieren mit Phosphinen unter nucleophiler Substitution, indem das Halogen als Anion austritt und zwei neue Phosphor-Stickstoff-Bindungen entstehen^[2]. Die Anwendung dieser Reaktion auf ditertiäre Diphosphine ermöglicht die Synthese neuer Ringsysteme, die neben Methylengruppen die Elemente P, S und N enthalten. Mit Methyl-bis(diphenylphosphin) (2) setzt sich (1) in Benzol/Acetonitril (75:100 v/v) zum Dibromid (3) um. Erhitzen von (3) auf 110–120 °C im Hochvakuum führt zur Abspaltung



	Fp (°C)	Verhältnis H(C ₆ H ₅) : H(CH ₃) : H(CH ₂) und (CH)				
(3)		20	:	6	:	2
(4)	255—257 (Zers.)	20	:	3	:	2
(5)	140—142	20	:	3	:	1

von einem mol Methylbromid unter Bildung des Monobromids (4). Aus der Methylengruppe von (4) kann mit flüssigem Ammoniak noch ein Proton abgespalten werden. Dabei entsteht das ungeladene 1-Methyl-3,3,5,5-tetraphenyl-1-thia-3,5-diphospha^v-2,6-diazin (5).

Die Struktur der Verbindungen (3) bis (5) folgt aus der Elementaranalyse, den Ionengewichten von (3) und (4), dem Molekulargewicht von (5) und aus dem Verhältnis der verschiedenen Protonensorten (1H-NMR-Spektrum). Leitfähigkeitsmessungen und die Überführbarkeit der cyclischen Kationen in die Nitrate und Pikrate durch doppelte Umsetzung sichern den ionogenen Aufbau der Verbindungen (3) und (4).

Die Salze (3) und (4) sind in polaren organischen Lösungsmitteln wie Alkoholen und Dimethylsulfoxid löslich, unlöslich in Äther und Kohlenwasserstoffen. (5) löst sich gut in Benzol und Chloroform.

Eingegangen am 2. Mai 1967 [Z 504]

[*] Prof. Dr. R. Appel und Dipl.-Chem. D. Hänssgen

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] XXI. Mitteilung: Zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen. – XX. Mitteilung: [2].

[2] R. Appel u. D. Hänssgen, Angew. Chem. 79, 96 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 91 (1967).

Zur Ring-Inversion bei Cycloheptan- und Cyclohepten-Derivaten

Von R. Knorr, C. Ganter und J. D. Roberts[*]

Herrn Professor Georg Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Die rasche Pseudorotation^[1] führt bei Cycloheptanen noch bei –150 °C^[2] zu einem Substituenten-Austausch „oben“ ⇌ „unten“, sofern dieser nicht durch sperrige Gruppen verhindert werden kann^[2b,3].

Ein besonders interessantes Beispiel für Vorzugskonformationen und Ring-Inversionsgeschwindigkeiten des Cycloheptan-Systems ist das *trans*-4,5-Dibrom-1,1-difluor-cycloheptan (Fp = 52–54 °C), das wir über mehrere Stufen aus 4-Cycloheptanon hergestellt haben.

trans-4,5-Dibrom-1,1-difluorcycloheptan wurde zwischen ca. 25 °C und –126 °C in 15-proz. Dimethyläther-Lösung ¹⁹F-NMR-spektroskopisch (56,4 MHz; Protonen-Entkopplung) vermessen. Dabei wurden unterhalb –118 °C zwei Einzelsignale (Intensitätsverh. 74:26), gegenüber dem Signal des inneren Standards Trifluoressigsäureanhydrid um 348 bzw. 550 Hz zu höherem Feld verschoben, gefunden. Oberhalb –114 °C fielen diese beiden Signale im Schwerpunkt 400 Hz zusammen.

Die Signale bei 348 und 550 Hz lassen sich am besten als zu den Konformationen (1a) bzw. (1b) gehörend deuten. In diesen beiden Konformationen der verdrehten Sesselform (1), Symmetrie C₂, sind die Fluoratome äquivalent und zei-

