

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.

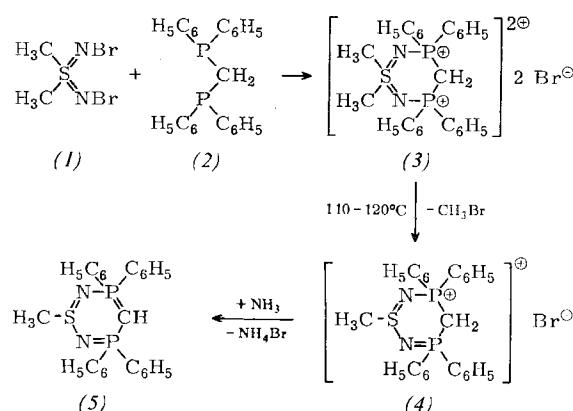
[10] L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel u. G. Klahre, Chem. Ber. 92, 2499 (1959).

1-Methyl-3,3,5,5-tetraphenyl-1-thia-3,5-diphosphav-2,6-diazin^[11]

Von R. Appel und D. Hänsgen^[*]

Herrn Professor Georg Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

N,N'-Dihalogenverbindungen der Dialkylschwefeldiimide (Sulfodiimine) (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 Methylen-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)	20	:	3 : 2
(5)	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-diphosphav-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. Hänsgen
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. Hänsgen, 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^[*]

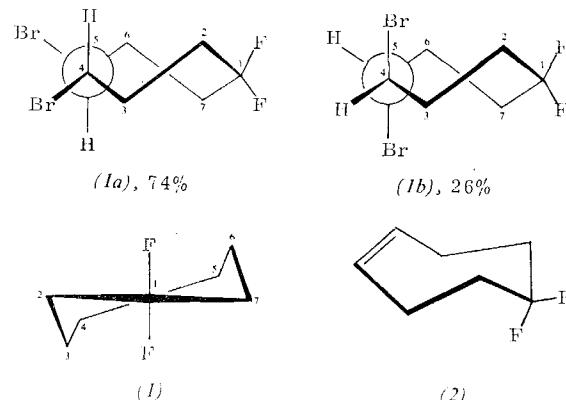
Herrn Professor Georg Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

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-difluor-cycloheptan 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 C_2 , sind die Fluoratome äquivalent und zei-



gen dementsprechend keine F–F-Kopplung. Nach Vergleich mit Molekülmodellen treten in den meisten anderen Konformationen erhebliche Abstössungen auf. (1a) scheint etwas flexibler als (1b) zu sein.

Das Gleichgewicht (1b)/(1a) = 0,35 erwies sich im Bereich +25 bis 126 °C als temperaturunabhängig (Signalschwerpunkt konstant bei 400 Hz), eine Beobachtung, die schon beim 1,2-trans-Dibromcyclohexan^[4] gemacht wurde. Eine rechnerische Simulierung der Bandenform lieferte die Austausch-Lebensdauern τ_a und τ_b ($\tau_a:\tau_b = 74:26$); für die Koaleszenztemperatur, -114 °C, war $\tau_a = 0,0077$ sec.

Die Eyringschen Aktivierungsgrößen für (1a) → (1b) lauten für -77 bis -126 °C: $\Delta H^\ddagger = 9,8 \pm 0,3$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = 15 \pm 3$ cal/(grad·mol). Die verhältnismäßig hohe positive Aktivierungsentropie lässt vermuten, daß der Übergangszustand eher den Übergang zur flexiblen Wannenform als eine Pseudorotation (die über hochgespannte intermediäre Konformationen laufen müßte) anzeigt.

5,5-Difluorcyclohepten gewannen wir aus trans-4,5-Dibrom-1,1-difluorcyclohexen durch Debromieren mit Zinkstaub. Die ^{19}F -NMR-Aufnahme (Protonen entkoppelt) einer 10-proz. Lösung in Propen ergab für den Bereich -92 °C (Koaleszenztemp.) bis -147 °C ein einziges AB-Spektrum (unterhalb -115 °C: Signale bei 3280 und 4882 Hz; $J_{\text{F}-\text{F}} = 248$ Hz), oberhalb -92 °C ein Einzelsignal bei 4080 Hz, gegenüber dem inneren Standard Brom-trifluormethan zu höherem Feld verschoben. Die Austausch-Lebensdauer bei -92 °C beträgt $\tau = 0,00023$ sec; die Eyringschen Aktivierungsgrößen für den Bereich -44 °C bis -147 °C lauten: $\Delta H^\ddagger = 7,4 \pm 0,1$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = -0,2 \pm 2$ cal/(grad·mol) und sind denen ähnlicher Systeme vergleichbar^[5, 6].

Die Ergebnisse sprechen somit für die Sessel-Konformation (2) und ein Äquivalentwerden der Fluoratome durch Ringinversion, analog zum Verhalten des 1,1-Difluorcyclohexans^[2b].

Eingegangen am 10. April 1967 [Z 487]

[*] Dr. R. Knorr, Dr. C. Ganter und Prof. Dr. J. D. Roberts
California Institute of Technology, Gates and Crellin
Laboratories of Chemistry [**]
Pasadena, California, USA

[**] Contribution No. 3511.

- [1] J. B. Hendrickson, J. Amer. chem. Soc. 83, 4537 (1961); 84, 3355 (1962).
- [2a] J. D. Roberts u. R. Knorr, unveröffentlichte Versuche an 1,1,3,3-Tetrafluorcycloheptan.
- [2b] J. D. Roberts, Chem. in Britain 2, 529 (1966).
- [3] E. S. Glazer, Ph.D. Thesis, California Institute of Technology, Pasadena, 1965.
- [4] L. W. Reeves u. K. O. Strømme, Trans. Faraday Soc. 57, 390 (1961).
- [5] E. Grunwald u. E. Price, J. Amer. chem. Soc. 87, 3139 (1965).
- [6] H. Friebolin, R. Mecke, S. Kabuss u. A. Lüttringhaus, Tetrahedron Letters 1964, 1929.

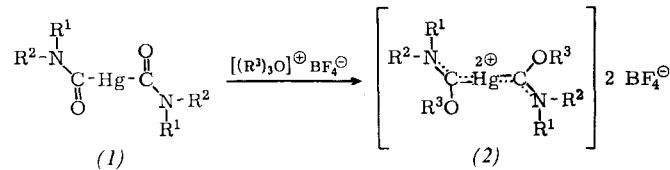
Komplexe von Alkoxy-dialkylamino-carbenen mit Hg^{2+} -Ionen aus Bis(carbamoyl)-quecksilber-Verbindungen

Von U. Schöllkopf und F. Gerhart [*]

Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Fischer und Maasböhl^[1] erhielten Metall-Carben-Komplexe durch Abwandlung von Carbonyl-Metall- π -Komplexen. Wir untersuchten, ob sich auch Carbonyl-Metall- σ -Verbindungen in Metall-Carben-Addukte umwandeln lassen.

Als wir Biscarbamoylquecksilber-Verbindungen (1)^[2] in Methylenchlorid bei Zimmertemperatur mit 2 mol Trimethyl- oder Triäthyloxonium-fluoroborat umsetzten, isolierten wir beim Einengen der Lösungen kristalline Verbindungen^[3], die wir als Addukte von Alkoxy-dialkylamino-carbenen an Hg^{2+} -Ionen (2) formulieren.



	R ¹	R ²	R ³	<i>Fp</i> (°C)	NMR (τ) [c]	
(2a)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	207 [a]	5,99 (q); 6,21 (q)	>N–CH<
(2b)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	202 [a]	6,02 (q); 6,25 (q)	–O–CH<
(2c)	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	228 [b]	5,06 (s); 6,37 (s)	

[a] Umgefällt aus Methylenchlorid oder Nitromethan mit Äther.

[b] Eines der möglichen Isomere (12 %), durch Umfällen des Rohproduktes aus Nitromethan mit Äther kristallin erhalten.

[c] In CD₃NO₂ oder CD₃OD.

Die NMR-Spektren sind gut mit dieser Struktur vereinbar. Die Nicht-Äquivalenz der N-Alkyl-Gruppen lässt auf schwere Rotation um die C–N-Bindung schließen. Sie könnte auch von einer gehemmten Drehung um die Hg–C-Bindung – bei freier Rotation um die N–C-Bindung – herühren, doch sollten dann auch die Gruppen R³ ungleichwertig sein. Weitere Untersuchungen werden zeigen müssen, welches Gewicht der mesomeren Grenzstruktur mit Quecksilber-Kohlenstoff-Doppelbindung zukommt, d.h. wie weit es berechtigt ist, die Verbindungen als Metall-Carben-Addukte zu bezeichnen.

Wie die zu Quecksilber, N,N-Diäthylurethan, Diäthylformamid und Äthanol führende Umsetzung von (2b) mit wässriger Natronlauge zeigt, reagieren die Komplexe glatt mit Hydroxid-Ionen. Diese Reaktion eignet sich zu ihrer maßanalytischen Bestimmung. Sie läßt sich als Angriff der Base an einem der beiden elektrophilen Kohlenstoffatome formulieren.

Aus der wässrigen Lösung von (2b) läßt sich mit Lithiumperchlorat oder Perchlorsäure das entsprechende Perchlorat fällen $[\text{ClO}_4^-]$ statt BF_4^- in (2b)].

Eingegangen am 8. Mai 1967 [Z 509]

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dipl.-Chem. F. Gerhart
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] E. O. Fischer u. A. Maasböhl, Angew. Chem. 76, 645 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 580 (1964); vgl. auch O. S. Mills u. A. D. Redhouse, Angew. Chem. 77, 1142 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1082 (1965). Zum intermediären Auftreten eines Metall-Carben-Komplexes siehe P. W. Jolly u. R. W. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 88, 5044 (1966).

[2] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem. 78, 675 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 664 (1966).

[3] Die Elementaranalyse hatte für alle Verbindungen zufriedenstellende Ergebnisse.

Ein neuer Zugang zu Dibenzonorcaradien-Derivaten

Von H. J. Bestmann und H. Morper [*]

Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Das aus 2,2'-Bis(brommethyl)biphenyl^[1] leicht zugängliche Bisylid (1)^[2] setzt sich mit 1,2-Dicarbonyl-Verbindungen (2) in Benzol oder Dioxan zu Dibenzonorcaradien-Derivaten (5), Triphenylphosphinoxid (4) und Triphenylphosphin (6) um.

Wir nehmen an, daß zunächst durch eine Wittig-Reaktion die Verbindung (3) entsteht, die dann durch intramolekulare nucleophilen Angriff des Ylids an der Doppelbindung^[3] unter Bildung des Cyclopropanringes und Austritt von Triphenylphosphin in (5) übergeht. Über die sterische Anord-