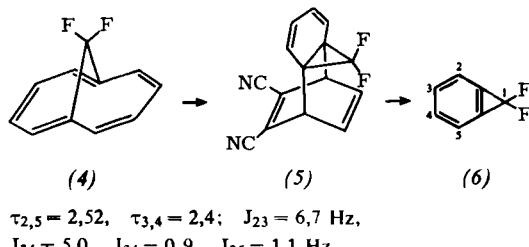
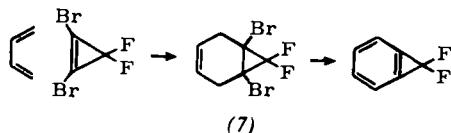


11,11-Difluor-1,6-methano-[10]annulen (4)^[4] liefert mit Di-cyanacetylen bei 100–110 °C (24 Std.) ein 1:1-Addukt vom Fp = 154 °C [Ausbeute 37 % bezogen auf umgesetztes (4)], dem aufgrund seiner spektralen Analogien mit dem 1,6-Methano-[10]annulen - Acetylendicarbonsäureester - Addukt die Struktur (5) zukommt. Das Addukt (5) unterliegt einheitlicher und praktisch vollständiger Alder-Rickert-Spaltung, wenn es im Hochvakuum (ca. 10⁻⁴ Torr) durch ein auf 380 °C erhitztes Pyrolyserohr geleitet wird. Als Fragmentierungsprodukt entsteht neben Phthalodinitril eine beständige farblose Flüssigkeit vom Kp = 33 °C/14 Torr, n_D²⁰ = 1,4688, die das gesuchte 1,1-Difluorbenzocyclopropen (6) ist.



Für das Vorliegen von (6) sprechen vor allem die spektroskopischen Daten. Das UV-Spektrum [Maxima bei 242 ($\epsilon = 310$), 246 (565), 252 (955), 258 (1230) und 264 nm (895) in Cyclohexan] besitzt den gleichen Habitus wie das des Benzocyclopropens, ist jedoch um ca. 13 nm nach kürzeren Wellen verschoben. Im ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄) findet sich ein bei $\tau = 2,46$ zentriertes AA'BB'-System, in dessen BB'-Teil sämtliche Linien eine durch Fernkopplung mit den Fluoratomen hervorgerufene Triplettaufspaltung ($J_{H_2,F} = J_{H_5,F} = 3,4 \text{ Hz}$) aufweisen. Korrespondierend mit dem ¹H-NMR-Spektrum zeigt das ¹⁹F-NMR-Spektrum^[5] bei +80,4 ppm (bezogen auf CCl₃F, extern) ein auf zwei magnetisch äquivalente Fluoratome zurückzuführendes Triplet, ebenfalls mit einer Aufspaltung von 3,4 Hz. Aus der Äquivalenz der Fluoratome geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß das Benzocyclopropen-Skelett von (6) planar ist. Die Analyse des ¹H-NMR-Spektrums unter Berücksichtigung der H,F-Kopplung als Störung erster Ordnung ergab für die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten die unter der Formel aufgeführten Werte^[6]. Der Befund, daß einerseits die vicinalen Kopplungen im Sinne $J_{23} > J_{34}$ beträchtlich differieren und andererseits J_{para} , entgegen der üblichen Folge, größer als J_{meta} ist, deutet darauf hin, daß im 1,1-Difluorbenzocyclopropen-Resonanzhybrid die Kekulé-Struktur (6) besonderes Gewicht besitzt^[7]. In den relativ zur ortho-Kopplung des Benzols (7,54 Hz)^[8] kleinen vicinalen Kopplungen bei (6) spiegelt sich offenbar eine Aufweitung der H-C-C-Winkel wider^[9], wie sie die Angliederung eines Dreirings an einen Benzolkern voraussehen läßt.

Als chemischer Strukturbeweis für (6) ist die Bildung von Cycloheptan (85 % der Hydrierungsprodukte) bei der katalytischen Hydrierung mit Platin in Eisessig (Zusatz von Natriumacetat) zu werten.



Einen einfachen Zugang zum 1,1-Difluor- und möglicherweise zu anderen 1,1-Dihalogenbenzocyclopropanen versprechen die nach Tobey^[10] aus Dienen und Tetrahalogenbenzocyclopropanen relativ leicht zugänglichen 1,6,7,7-Tetrahalogenbicyclo[4.1.0]hept-3-ene, z.B. (7). In der Tat fanden wir^[11], daß (7) bei der Einwirkung von Kaliumhydroxid in Triäthylenglykol (bei 80 °C und 14 Torr) mit ca. 40 % Ausbeute

eine flüssige Verbindung liefert, die sich als mit (6) identisch erwies.

Eingegangen am 8. Januar 1968 [Z 702b]

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. S. Korte, Dr. W. Grimme und Dr. H. Günther
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47

[1] R. Anet u. F. A. L. Anet, J. Amer. chem. Soc. 86, 525 (1964); G. L. Closs, Adv. alicyclic Chem. I, 64 (1966); G. L. Closs, L. Riemenschneider-Kaplan u. V. I. Bendall, J. Amer. chem. Soc. 89, 3376 (1967).

[2] E. Vogel, W. Grimme u. S. Korte, Tetrahedron Letters 1965, 3625.

[3] E. Vogel in: Aromaticity. Special Publ. Nr. 21, 113 (1967), Chemical Society, London.

[4] V. Rautenstrauch, H.-J. Scholl u. E. Vogel, Angew. Chem. 80, 278 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7 (1968), im Druck.

[5] Herrn P. Junkes danken wir für die Aufnahme dieses Spektrums.

[6] Die Zuordnung der H,F-Kopplung sowie der Resonanzfrequenzen basiert auf der Annahme, daß $J_{H_2,F} > J_{H_5,F}$ ist.

[7] H. Günther, Tetrahedron Letters 1967, 2967.

[8] J. M. Read, R. E. Mayo u. J. H. Goldstein, J. mol. Spectroscopy 22, 419 (1967).

[9] M. Karplus, J. Amer. chem. Soc. 85, 2870 (1963).

[10] S. W. Tobey, Vortrag auf dem Symposium International sur la Chimie des Petits Cycles et ses Applications, Löwen, Belgien, 12.–15. September 1967; D. C. F. Law u. S. W. Tobey, J. Amer. chem. Soc., im Druck. Wir danken Herrn Dr. Tobey, The Dow Chemical Company, Wayland, Massachusetts, für die Zusendung eines Vordrucks dieser Arbeit.

[11] Nach Versuchen mit Herrn D. Schäpel.

Elektrochemische Oxidation von Diphenyldiazomethan^[1]

Von W. Jugelt und F. Pragst^[*]

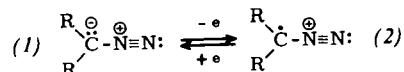
Radikalische Reaktionsweisen aliphatischer Diazoverbindungen sind bisher nur durch wenige Beispiele belegt. Für die Reaktion von 9-Diazofluoren mit Diarylperoxiden wurde das Auftreten einer radikalischen Zwischenstufe (2), R/R = Fluoren-Rest, angenommen^[2]. Die von uns untersuchte elektrochemische Oxidation von Diphenyldiazomethan (1) beweist die Existenz solcher Radikal-Kationen (2), R = C₆H₅.

Diphenyldiazomethan wird an einer rotierenden Pt-Scheiben-elektrode in 0,1 M LiClO₄/Acetonitril-Lösung unter Sauerstoffausschluß bei $E_{1/2} = +0,95 \text{ V}$ (GKE) in einem reversiblen, diffusionsbegrenzten, einelektronigen Vorgang oxidiert (20 °C, c = 0,05 bis 0,5 mmol/Liter, $\omega = 34$ bis 118 sec⁻¹)^[3]. Die Reversibilität des Redoxprozesses wurde mit einem Kalousek-Umschalter^[4] (Umschaltfrequenz 12 Hz) an der rotierenden Pt-Elektrode ($\omega = 63 \text{ sec}^{-1}$) bewiesen. Aus der Neigung dE/dlg [(i_d – i)] = 60 mV kann auf einen einelektronigen Redoxvorgang geschlossen werden. Die an einer ruhenden Pt-Elektrode aufgenommene cyclische Strom-Spannungskurve (Potentialänderungsgeschwindigkeit 400 mV/min) weist im kathodischen Ast kein der anodischen Stufe entsprechendes Strommaximum auf. Daher ist anzunehmen, daß die Lebensdauer der als primäre Oxidationsprodukte von (1) gebildeten Radikal-Kationen (2) infolge anschließender irreversibler Reaktionen relativ gering ist.

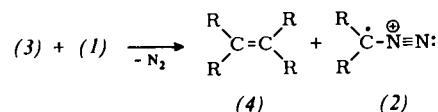
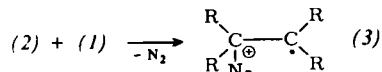
Zur Untersuchung dieser Folgereaktionen wurde die Elektrolyse von (1) bei konstantem Potential (+0,95 V) an einer großflächigen rotierenden Pt-Elektrode unter gleichen Bedingungen coulometrisch verfolgt^[5]. Dabei zeigte sich, daß zu der unter N₂-Entwicklung verlaufenden quantitativen Zersetzung der Diazoverbindung in Abhängigkeit von ihrer Konzentration (c = 4 bis 50 mmol/Liter) nur 15 bis 4 % der für einen einelektronigen Vorgang benötigten Strommenge erforderlich sind. Mit 80 % Ausbeute entsteht Tetraphenyl-

äthylen (4). Die übrigen Elektrolyseprodukte wurden dünn-schichtchromatographisch identifiziert: Benzophenon (6), Benzpinakolon (8) und Benzhydrol (9), jeweils R = C₆H₅. Offenbar läuft unter diesen Bedingungen eine elektrochemisch ausgelöste Radikalkettenreaktion des Diphenyldiazomethans ab.

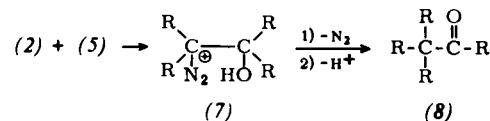
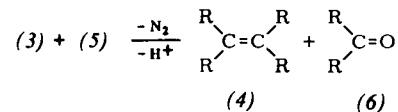
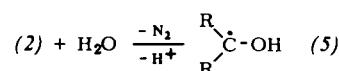
Start:



Reaktionskette:

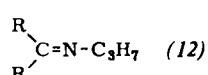
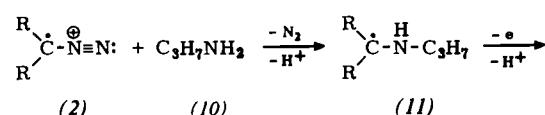


Kettenabbruch:



Der Kettenabbruch ist auf den trotz sorgfältiger Trocknung noch vorhandenen Wassergehalt der Lösung zurückzuführen. Da beim Kettenabbruch H⁺-Ionen entstehen, ist das austretende Benzhydrol mit großer Wahrscheinlichkeit das Produkt der säurekatalysierten Hydrolyse von (1).

Der Radikalkettencharakter der elektrochemisch ausgelösten Zersetzung von Diphenyldiazomethan wird durch das Ergebnis seiner Elektrolyse in Gegenwart von überschüssigem n-Propylamin (10) bestätigt. Coulometrisch lässt sich für diesen Fall ein zweielektroniger Oxidationsprozess nachweisen. Als Produkt wurde Benzophenon-n-propylimid (12) isoliert.



Der Ablauf der zu (4) führenden Radikalkette wird unter diesen Bedingungen verhindert, da sich das primär gebildete Radikal-Kation (2) bevorzugt mit (10) als dem Reaktionspartner größter Nucleophilie zu (11) umsetzt. Letzteres Radikal wird in einem zweiten Schritt zu (12) oxidiert.

Eingegangen am 8. Januar 1968 [Z 703]

[*] Dr. W. Jugelt und Dipl.-Chem. F. Pragst
II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität
DDR 104 Berlin, Hessische Straße 1-2

[1] VII. Mitteilung über Struktur und Reaktivität aliphatischer Diazoverbindungen. — V. Mitteilung: W. Jugelt u. L. Berseck, Tetrahedron Letters, im Druck.

[2] H. Lind u. E. Fahr, Tetrahedron Letters 1966, 4505.

[3] Eine zweite gleichhohe, jedoch weniger gut ausgebildete Stufe wird bei +1,73 V (GKE) beobachtet.

[4] G. Schöber u. G. Rehak, Mh. Chem. 93, 445 (1962).

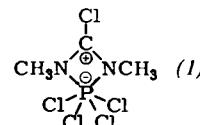
[5] Auf experimentelle Einzelheiten wird in einer späteren Veröffentlichung eingegangen.

Ein viergliedriges Ringsystem mit sechsfach koordiniertem Phosphor

Von H. P. Latscha und P. B. Hormuth [*]

Die Umsetzung von N,N'-Dimethylharnstoff mit Phosphorpentachlorid (PCl₅)^[1] in einem indifferenten Lösungsmittel führt zur Bildung einer Substanz der Zusammensetzung C₃H₆Cl₅N₂P. Die Verbindung ist weiß, sehr feuchtigkeitsempfindlich und schmilzt, aus Cyclohexan umkristallisiert, bei 129 °C.

Das ¹H-NMR-Spektrum in Benzol gegen TMS als inneren Standard zeigt sechs äquivalente Methylprotonen ($\delta = 2,67$ ppm, $J_{\text{PH}} = 20,8$ Hz). Das ³¹P-NMR-Spektrum enthält ein Signal bei 202 ± 1 ppm (bezogen auf 85-proz. H₃PO₄ als äußeren Standard), $J_{\text{PH}} = 20 \pm 1$ Hz. Dies spricht für ein Phosphoratom mit der Koordinationszahl 6^[2] und zusammen mit Elementaranalyse, Molekulargewicht und IR-Spektrum für ein 2,2,2,4-Pentachlor-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-phosphonia^{VI}-cyclobutanid (1).



Arbeitsvorschrift:

1. Darstellung von N,N'-Dimethylchlorformamidin-hydrochlorid: vgl. II.

2. N,N'-Dimethylchlorformamidin-hydrochlorid wird mit PCl₅ (Molverhältnis 1:1) in CCl₄ fünf Std. unter Rückfluß erhitzt. Beim Einengen der Reaktionslösung kristallisiert das rohe, leicht grünliche Produkt aus. Umkristallisieren aus wasserfreiem Cyclohexan liefert weiße Kristalle vom Fp = 129 °C. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Eingegangen am 28. November 1967 und am 12. Februar 1968 [Z 717]

[*] Dr. H. P. Latscha und P. B. Hormuth
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. 76, 647 (1964);
Angew. Chem. internat. Edit. 3, 585 (1964).

[2] H. P. Latscha, Z. Naturforsch., im Druck.

Cycloaddition von Isocyanaten und Isothiocyanaten an Amidine und Guanidine

Von H. Ulrich, B. Tucker und A. A. R. Sayigh [*]

Die Reaktionsfreudigkeit der Olefine in Cycloadditionsreaktionen mit Heterocumulen nimmt in der Reihenfolge Ketenaminal > Enamin > Olefin ab. Die gleichen Verhältnisse sollte man bei C=N-Doppelbindungssystemen erwarten, und wir haben diese Annahme in den Cycloadditionsreaktionen der Isocyanate und Isothiocyanate mit Amidinen und Guanidinen bestätigt gefunden.

Während Azomethine nur bei erhöhten Temperaturen mit Isocyanaten reagieren^[1], kann man Amidine und Guanidine mit p-Toluolsulfonylisocyanat und 4-Nitrophenylisothiocyanat bei Raumtemperatur umsetzen. Die 1:1-Cycloaddukte