

Legierungen, speziell Hastelloy B; Niederdruckteile können aus Glas sein. Abbildung 3 zeigt eine schematische Darstellung der Versuchsapparatur.

In einem mit Hastelloy B ausgekleideten 3-l-Reaktor werden HCl-haltiger Alkohol mit gelöstem Rückkatalysatorsumpf, Cyclododecatrien mit Frischkatalysator und technisches Kohlenoxid (300 atm) zudosiert. Unumgesetztes Kohlenoxid wird in den Reaktor zurückgeführt, inerte Gase werden am Reaktor als Abgas ausgeschleust. Der Reaktoraustrag wird im ersten Dünnsschichtverdampfer vom Alkohol befreit. Der Alkohol wird kondensiert und der Reaktion nach Zugabe von Chlorwasserstoff wieder zugeführt. Im zweiten

Dünnsschichtverdampfer erfolgt die Abtrennung des den Katalysator enthaltenden Sumpfes von unumgesetztem Cyclododecatrien und Monoester. Der größte Teil des Katalysatorsumpfes wird ebenfalls der Synthese wieder zugeführt. Das Dampfgemisch Monoester und Cyclododecatrien aus dem zweiten Dünnsschichtverdampfer wird in eine Trennkolonne geleitet, wobei unumgesetztes Cyclododecatrien als Überkopfprodukt erhalten wird. Der reine Cyclododecadien-carbonsäureäthylester fällt als Sumpf am Fuß der Kolonne an. Die Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Cyclododecatrien, beträgt 90 %.

Eingegangen am 11. Januar 1968 [A 632]

ZUSCHRIFTEN

Photochemische Synthese von substituierten 5H- und 7H-Benzocycloheptenen^[1]

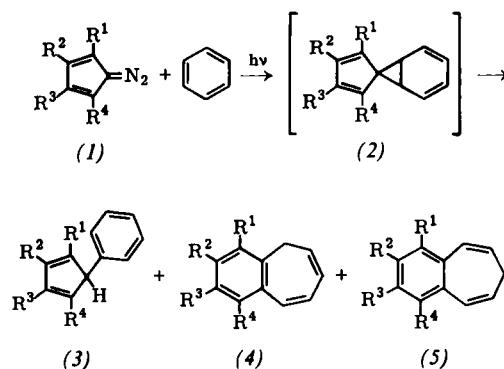
Von H. Dürr und G. Scheppers^[*]

Herrn Professor A. Steinhofer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Photolyse von 5-Diazocyclopentadienen in Olefinen führt über die intermediär auftretenden Cyclopentadienylidene durch Addition zu Spiroheptadienen oder durch Insertion zu Alkenylcyclopentadienen^[2].

Wir fanden, daß die bei der Photolyse der 5-Diazocyclopentadiene (1a)–(1d) in Benzol zu erwartenden Spironorcaradiene (2) unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil sind, sondern sich umlagern^[3]. Neben den Phenylcyclopentadienen (3) entstehen in einer unseres Wissens neuartigen Umlagerung die 5H- und/oder 7H-Benzocycloheptene (4) bzw. (5). Welches Produkt man isoliert, hängt von der Art der Substituenten R¹–R⁴ ab (Tabelle).

Die Verbindungen wurden IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert, (5a) auch chemisch durch Hydrierung zum 1,2,3,4-Tetraphenyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-benzocyclohepten^[4a], das mit einem aus Cyclohepten^[4b] und Tetraphenylcyclopentadienon hergestellten Produkt übereinstimmt^[5].



Benzol/Petroläther (Kp = 60–90 °C) (1:9) an Kieselgel chromatographiert. Zuerst verläßt (5a) die Säule. (3a) und (5a) werden im Eluat durch Dünnsschichtchromatographie sowie IR- und NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

(4a): IR (KBr): 3030 (st), 2970 (st), 1630 (s), 1435 (m) cm⁻¹. NMR (CDCl₃): δ = 2,49 ppm (t, 2H, 7Hz); 5,6–6,1 (t, 2H, 7Hz); 6,41 (d, 2H, 9,5 Hz); 6,90 und 7,20 (20 H).

Eingegangen am 16. Februar 1968 [Z 752]

[*] Dr. H. Dürr und Dipl.-Chem. G. Scheppers
Institut für Organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 15

[1] 5. Mitteilung über die Photochemie kleiner Ringe. – 4. Mitteilung: H. Dürr, Angew. Chem. 79, 1104 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1084 (1967).

[2] H. Dürr u. G. Scheppers, Chem. Ber. 100, 3236 (1967).

[3] G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 402 (1967).

[4a] Wir danken Herrn Professor Wittig für eine Probe der Substanz.

[4b] G. Wittig u. A. Krebs, Chem. Ber. 94, 3260 (1961); G. Wittig u. R. Pohlke, ibid. 94, 3276 (1961).

[5] F. G. Willey, Angew. Chem. 76, 144 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 138 (1964).

Oxidationsprodukte des Phosphorins

Von K. Dimroth, K. Vogel, W. Mach und U. Schoeler^[*]

Herrn Professor A. Steinhofer zum 60. Geburtstag gewidmet

Lösungen von 2,4,6-Triphenylphosphorin und anderen arylierten Phosphorinen in Benzol werden beim Schütteln mit konz. HClO₄ oder H₂SO₄ tiefblau, lassen sich mit Wasser oder wässriger Natriumacetatlösung entfärbten und geben mit starken Säuren, jetzt auch nichttoxisierenden Säuren wie Trifluoressigsäure, wieder eine Blaufärbung.

Da die Blaufärbung zunächst nur mit oxidierenden Säuren eintritt, muß es sich um eine Oxidationsreaktion und nicht

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausbeuten (%) an (3)	(4)	(5)	Fp (°C) (3)	(4)	(5)
(a)	C ₆ H ₅	5	0	52	254	—	243			
(b)	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	0	0	18–21	—	—	117–119
(c)	Cl	Cl	Cl	Cl	16–17	16–17	0	39–40	78–80	—
(d)	o-Phenylen		o-Phenylen		0		45–50	—	90–100	

Arbeitsvorschrift:

1,00 g (2,60 mmol) (1a) wurde in 200 ml destilliertem Benzol unter N₂ eine Stunde mit einem Philips-Quecksilber-Hochdruckbrenner (HPK 125, $\lambda = 280$ nm, Pyrex-Filter) bestrahlt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde 2-mal mit

um eine reine Protonierung des Phosphors handeln. Ist die Oxidation einmal eingetreten, dann wird das Oxidationsprodukt auch durch nichttoxisierende Säuren in das blaue Salz umgewandelt, das mit Basen wieder in das farblose, nichtprotonierte Produkt übergeht. Bei der Oxidation ent-

stehen mehrere Produkte nebeneinander, deren Trennung noch nicht gelungen ist.

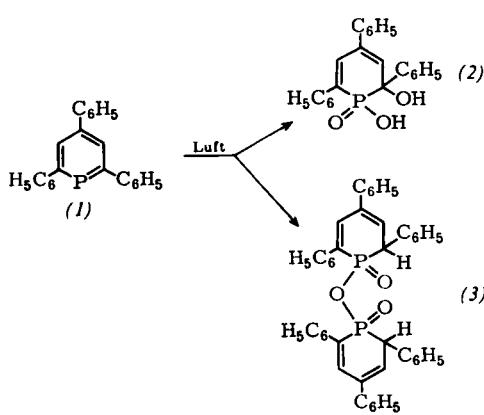
Einheitliche Produkte erhält man, wenn man eine Lösung von 2,4,6-Triphenylphosphorin (1) in Benzol längere Zeit an der Luft stehen lässt. Nach ca. zehn Tagen scheiden sich farblose Kristalle ab. Ein weiteres Produkt erhält man beim Einengen der Mutterlauge. Die erste Verbindung vom $F_p = 162-165^\circ\text{C}$ hat die Zusammensetzung $C_{23}H_{19}O_3P$ und wahrscheinlich die Struktur (2), wobei die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung auf eine Assoziation hindeutet. (2) gibt mit Trifluoressigsäure sofort eine tiefe Blaufärbung.

(2), UV: $\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$, $\epsilon = 1,3 \times 10^4$ (in Acetonitril);
IR: 2600 bis 2800 cm^{-1} und 940 bis 970 cm^{-1} (P-OH), 1175 cm^{-1} (P=O) in KBr, 3612 cm^{-1} (C-OH) in CCl_4 .
NMR: Singulett bei $-6,6 \text{ ppm}$ (1 H, COH), -10 bis -11 ppm (breit, 1 H, P-OH),
Bandenkomplex bei $-7,8$ bis -7 ppm (17 H, aromat. u. olefin.).

Die zweite, in Benzol lösliche Verbindung der Zusammensetzung $C_{46}H_{36}O_3P_2$ schmilzt bei 225°C und reagiert mit Trifluoressigsäure erst an der Luft langsam unter Blaufärbung. Ihr dürfte die Struktur (3) zukommen.

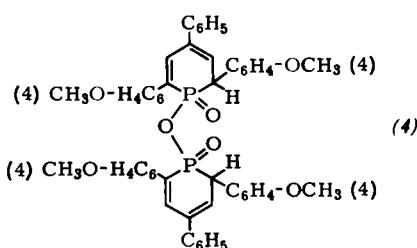
(3), UV: $\lambda_{\text{max}} = 264 \text{ nm}$, $\epsilon = 2,9 \times 10^4$ (in Acetonitril)
NMR: Quartett bei $-3,4 \text{ ppm}$ (2 Benzyl-H), $J_{\text{P}-\text{CH}} = 27 \text{ Hz}$, $J_{\text{H}_a/\text{H}_b} = 5 \text{ Hz}$
Bandenkomplex bei $-7,8$ bis $-6,8 \text{ ppm}$ (34 H, aromat. u. olefin.).
Molekulargewicht (massenspektrometrisch) = 698.

Mit deuterierten Lösungsmitteln tauscht (2) rasch Deuterium aus, wobei das NMR-Signal um $-10,5 \text{ ppm}$ verschwindet.

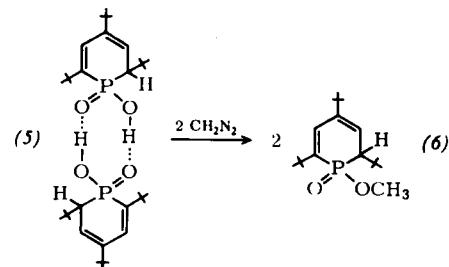


Eine zu (3) analoge Verbindung vom $F_p = 195^\circ\text{C}$ wurde auch aus 2,6-Bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin erhalten. Ihr schreiben wir die Struktur (4) zu.

(4), UV: $\lambda_{\text{max}} = 240 \text{ nm}$, $\epsilon = 8,3 \times 10^4$ (in Methanol)
NMR: Quartett bei $-3,3 \text{ ppm}$ (2 Benzyl-H), $J_{\text{P}-\text{CH}} = 28 \text{ Hz}$, $J_{\text{H}_a/\text{H}_b} = 5 \text{ Hz}$
Singulett bei $-3,70 \text{ ppm}$ (6 H; O-CH₃)
Singulett bei $-3,72 \text{ ppm}$ (6 H; O-CH₃)
Bandenkomplex bei $-7,5$ bis $-6,5 \text{ (30 H, aromat. u. olefin.)}$
Molekulargewicht (massenspektrometrisch) = 820 (± 5); weitere Fragmente bei m/e = 400 und 384, wobei die zweite Spur dem 2,6-Bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin zuzuordnen ist.



Oxidiert man 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin unter ähnlichen Bedingungen, so entsteht ein farbloses, kristallines Produkt $C_{17}H_{31}O_2P$ vom $F_p = 203^\circ\text{C}$. Osmometrische und massenspektrometrische Untersuchungen zeigen, daß es dimer ist, wir erteilen ihm, hauptsächlich auf Grund der NMR-Daten, die Struktur (5).



(5), UV (in n-Hexan): $\lambda_1 = 237 \text{ nm}$; $\epsilon = 2925$; $\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$; $\epsilon = 4075$

IR (in CCl_4): P-OH: 2600-2900 cm^{-1} ; 2200-2400 cm^{-1}
P-OH: 940 cm^{-1} ; P=O: 1170 cm^{-1}

NMR (in CDCl_3): Singulett $\delta = -12,2 \text{ ppm}$ (1 H); Quartett $\delta = -6,63 \text{ ppm}$; J_1 (P-CH) = 36,5 Hz, $J_2 = 2,0 \text{ Hz}$ (1 H); Oktett $\delta = -5,92 \text{ ppm}$; J_3 (P-CH) = 22 Hz, $J_4 = 6 \text{ Hz}$, $J_2 = 2 \text{ Hz}$ (1 H); Quartett $\delta = -2,15 \text{ ppm}$, J_5 (P-CH) = 24 Hz, $J_4 = 6 \text{ Hz}$ (1 H); Singulett $\delta = -1,34 \text{ ppm}$ (9 H); Singulett $\delta = -1,15 \text{ ppm}$ (9 H); Singulett $\delta = -1,10 \text{ ppm}$ (9 H).

Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 298 (Monomeres), 595 (± 1) (Dimeres).

Das gleiche Produkt erhält man auch beim Behandeln von 2,4,6-Tri-tert-butylphosphorin mit Bromwasser, Wasserstoffperoxid in Aceton oder Salpetersäure/Schwefelsäure bei 0°C . Mit Diazomethan in Äther/Methanol erhält man farblose Kristalle vom $F_p = 51^\circ\text{C}$ der Formel $C_{18}H_{33}O_2P$, die nach dem NMR-Spektrum die Struktur (6) haben.

(6), UV (in Cyclohexan): $\lambda_1 = 247 \text{ nm}$, $\epsilon = 3300$; $\lambda_2 = 278 \text{ nm}$, $\epsilon = 3460$.

IR (in CCl_4): P-O-C: 1040 cm^{-1} ; P=O: 1220 cm^{-1}
NMR: Quartett $\delta = -6,52 \text{ ppm}$ (1 H); J_1 (P-CH) = 36 Hz, J_2 (H-H) = 2 Hz; Oktett $\delta = -5,75 \text{ ppm}$ (1 H); J_3 (P-CH) = 23 Hz, J_4 (H-H) = 7 Hz, J_2 (H-H) = 2 Hz; Dublett $\delta = -3,54 \text{ ppm}$ (3 H); J_5 (P-CH) = 11 Hz; Quartett $\delta = -2,00 \text{ ppm}$ (1 H); J_6 (P-CH) = 23 Hz; $J_4 = 7 \text{ Hz}$; Singulett $\delta = -1,29 \text{ ppm}$ (9 H); Singulett $\delta = -1,10 \text{ ppm}$ (9 H); Singulett $\delta = 1,08 \text{ ppm}$ (9 H).

Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 312.

Eingegangen am 6. Dezember 1967 [Z 692]

[*] Prof. Dr. K. Dimroth, Dr. K. Vogel, Dipl.-Chem. W. Mach und Dipl.-Chem. U. Schoeler
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

Komplexchemisches Verhalten des Triphenylsilanids^[1]

Von Th. Kruck, E. Job und U. Klose^[*]

Von verschiedenen Übergangsmetallen wurden in den letzten Jahren π -Cyclopentadienyl- und CO-stabilisierte Neutralkomplexe dargestellt, die eine kovalente Metall-Silicium-Bindung enthalten. Es handelt sich um unpolare Verbindungen des Typs $Y_3Si-M(CO)_n$ ($M = Mn$ oder Co), $(\pi-C_5H_5)(CO)_3M-SiY_3$ ($M = Cr$ oder Mo) und $(\pi-C_5H_5)_2Zr(Cl)SiY_3$ ($Y = \text{Alkyl, Aryl und Halogen}$)^[2], die durch Austausch eines am komplexierten Metall gebundenen H- oder Halogenatoms durch die SiY_3 -Gruppe mit Y_3Si-X [$X = H$ oder