

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

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 Reaktorausstrag wird im ersten Dünnschichtverdampfer vom Alkohol befreit. Der Alkohol wird kondensiert und der Reaktion nach Zugabe von Chlorwasserstoff wieder zugeführt. Im zweiten

Dünnschichtverdampfer 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 Dünnschichtverdampfer wird in eine Trennkolonnen geleitet, wobei unumgesetztes Cyclododecatrien als Überkopfprodukt erhalten wird. Der reine Cyclododecatrien-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<sup>[1]</sup>

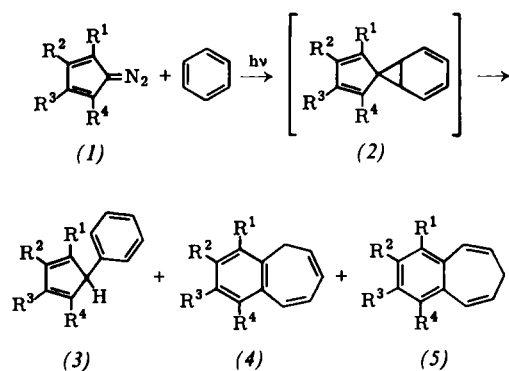
Von H. Dürr und G. Scheppers<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor A. Steinhöfer 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<sup>[2]</sup>.

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<sup>[3]</sup>. 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 R<sup>1</sup>–R<sup>4</sup> 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<sup>[4a]</sup>, das mit einem aus Cycloheptin<sup>[4b]</sup> und Tetraphenylcyclopentadienon hergestellten Produkt übereinstimmt<sup>[5]</sup>.



|     | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup>                | R <sup>3</sup>                | R <sup>4</sup>                | Ausbeuten (%) an |       |       | Fp (°C) |        |         |
|-----|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|-------|-------|---------|--------|---------|
|     |                               |                               |                               |                               | (3)              | (4)   | (5)   | (3)     | (4)    | (5)     |
| (a) | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 5                | 0     | 52    | 254     | —      | 243     |
| (b) | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H                             | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 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                    | o-Phenylen                    | o-Phenylen                    | 0                | —     | 45–50 | —       | 90–100 | —       |

#### Arbeitsvorschrift:

1,00 g (2,60 mmol) (1a) wurde in 200 ml destilliertem Benzol unter N<sub>2</sub> eine Stunde mit einem Philips-Quecksilber-Hochdruckbrenner (HPK 125, λ = 280 nm, Pyrex-Filter) bestrahlt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde 2-mal mit

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

(4a): IR (KBr): 3030 (st), 2970 (st), 1630 (s), 1435 (m) cm<sup>-1</sup>. NMR (CDCl<sub>3</sub>): 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<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor A. Steinhöfer zum 60. Geburtstag gewidmet

Lösungen von 2,4,6-Triphenylphosphorin und anderen arylierten Phosphorinen in Benzol werden beim Schütteln mit konz. HClO<sub>4</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tiefblau, lassen sich mit Wasser oder wäßriger Natriumacetatlösung entfärben und geben mit starken Säuren, jetzt auch nichtoxidierenden Säuren wie Trifluoressigsäure, wieder eine Blaufärbung.

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

um eine reine Protonierung des Phosphors handeln. Ist die Oxidation einmal eingetreten, dann wird das Oxidationsprodukt auch durch nichtoxidierende 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.

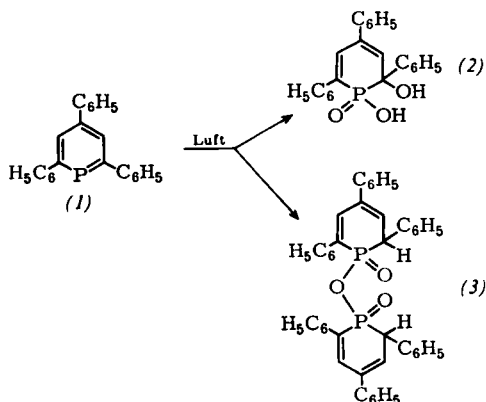
Einheitliche Produkte erhält man, wenn man eine Lösung von 2,4,6-Triphenylphosphorin (1) in Benzol längere Zeit an der Luft stehen läßt. Nach ca. zehn Tagen scheiden sich farblose Kristalle ab. Ein weiteres Produkt erhält man beim Einengen der Mutterlauge. Die erste Verbindung vom  $F_p = 162-165^\circ\text{C}$  hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$  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  $2800\text{ cm}^{-1}$  und 940 bis  $970\text{ cm}^{-1}$  (P-OH),  $1175\text{ cm}^{-1}$  (P=O) in KBr,  $3612\text{ cm}^{-1}$  (C-OH) in  $\text{CCl}_4$ .  
NMR: Singulett bei  $-6,6\text{ ppm}$  (1 H, COH),  $-10$  bis  $-11\text{ ppm}$  (breit, 1 H, P-OH),  
Bandenkomplex bei  $-7,8$  bis  $-7\text{ ppm}$  (17 H, arom. u. olefin.)

Die zweite, in Benzol lösliche Verbindung der Zusammensetzung  $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{P}_2$  schmilzt bei  $225^\circ\text{C}$  und reagiert mit Trifluoressigsäure erst an der Luft langsam unter Blaufärbung. Ihr dürfte die Struktur (3) zukommen.

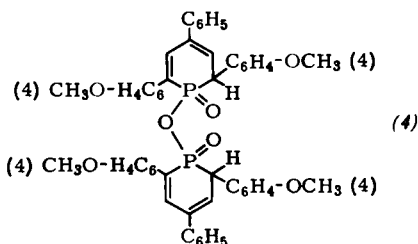
(3), UV:  $\lambda_{\text{max}} = 264\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 2,9 \times 10^4$  (in Acetonitril)  
NMR: Quartett bei  $-3,4\text{ ppm}$  (2 Benzyl-H),  $J_{\text{P-CH}} = 27\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{HA/HB}} = 5\text{ Hz}$   
Bandenkomplex bei  $-7,8$  bis  $-6,8\text{ ppm}$  (34 H, arom. u. olefin.)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

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

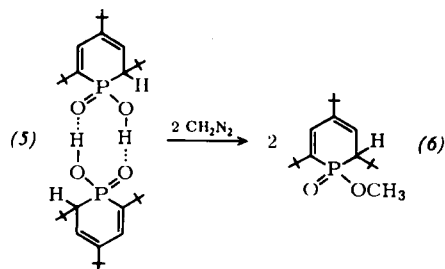


Eine zu (3) analoge Verbindung vom  $F_p = 195^\circ\text{C}$  wurde auch aus 2,6-Bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin erhalten. Ihr schreiben wir die Struktur (4) zu.

(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),  $J_{\text{P-CH}} = 28\text{ Hz}$ ;  $J_{\text{HA/HB}} = 5\text{ Hz}$   
Singulett bei  $-3,70\text{ ppm}$  (6 H; O-CH<sub>3</sub>)  
Singulett bei  $-3,72\text{ ppm}$  (6 H; O-CH<sub>3</sub>)  
Bandenkomplex bei  $-7,5$  bis  $-6,5$  (30 H, arom. u. olefin.)  
Molekulargewicht (massenspektrometrisch) =  $820 (\pm 5)$ ; weitere Fragmente bei  $m/e = 400$  und  $384$ , wobei die zweite Spitze 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  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{P}$  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  $\text{CCl}_4$ ): P-OH:  $2600-2900\text{ cm}^{-1}$ ;  $2200-2400\text{ cm}^{-1}$   
P-OH:  $940\text{ cm}^{-1}$ ; P-O:  $1170\text{ cm}^{-1}$

NMR (in  $\text{CDCl}_3$ ): Singulett  $\delta = -12,2\text{ ppm}$  (1 H);  
Quartett  $\delta = -6,63\text{ ppm}$ ;  $J_1$  (P-CH) =  $36,5\text{ Hz}$ ,  $J_2 = 2,0\text{ Hz}$  (1 H);  
Oktett  $\delta = -5,92\text{ ppm}$ ;  $J_3$  (P-CH) =  $22\text{ Hz}$ ,  $J_4 = 6\text{ Hz}$ ,  $J_2 = 2\text{ Hz}$  (1 H);  
Quartett  $\delta = -2,15\text{ ppm}$ ,  $J_5$  (P-CH) =  $24\text{ Hz}$ ,  $J_4 = 6\text{ Hz}$  (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),  $595 (\pm 1)$  (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  $0^\circ\text{C}$ . Mit Diazomethan in Äther/Methanol erhält man farblose Kristalle vom  $F_p = 51^\circ\text{C}$  der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{P}$ , 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  $\text{CCl}_4$ ): P-O-C:  $1040\text{ cm}^{-1}$ ; P=O:  $1220\text{ cm}^{-1}$ .

NMR: Quartett  $\delta = -6,52\text{ ppm}$  (1 H);  $J_1$  (P-CH) =  $36\text{ Hz}$ ,  $J_2$  (H-H) =  $2\text{ Hz}$ ;  
Oktett  $\delta = -5,75\text{ ppm}$  (1 H);  $J_3$  (P-CH) =  $23\text{ Hz}$ ,  $J_4$  (H-H) =  $7\text{ Hz}$ ,  $J_2$  (H-H) =  $2\text{ Hz}$ ;  
Dublett  $\delta = -3,54\text{ ppm}$  (3 H);  $J_5$  (P-CH) =  $11\text{ Hz}$ ;  
Quartett  $\delta = -2,00\text{ ppm}$  (1 H);  $J_6$  (P-CH) =  $23\text{ Hz}$ ;  $J_4 = 7\text{ Hz}$ ;  
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<sup>[1]</sup>

Von Th. Kruck, E. Job und U. Klose<sup>[\*]</sup>

Von verschiedenen Übergangsmetallen wurden in den letzten Jahren  $\pi$ -Cyclopentadienyl- und CO-stabilisierte Neutralkomplexe dargestellt, die eine kovalente Metall-Silicium-Bindung enthalten. Es handelt sich um unpolare Verbindungen des Typs  $\text{Y}_3\text{Si-M}(\text{CO})_n$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  oder  $\text{Co}$ ),  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3\text{M-SiY}_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}$  oder  $\text{Mo}$ ) und  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{SiY}_3$  ( $\text{Y} = \text{Alkyl, Aryl und Halogen}$ )<sup>[2]</sup>, die durch Austausch eines am komplexierten Metall gebundenen H- oder Halogenatoms durch die  $\text{SiY}_3$ -Gruppe mit  $\text{Y}_3\text{Si-X}$  [ $\text{X} = \text{H}$  oder