

Wie die Bis(chlormethyl)phosphinoxide^[1] geht auch Tris(chlormethyl)phosphinoxid bei mehrstündigem Erhitzen auf 170 °C mit dreiwertigen Phosphorestern (Phosphiten, Phosphoniten oder Phosphiniten) eine Michaelis-Arbusow-Reaktion ein und liefert Tris(phosphonylmethyl)-, Tris(phosphinylmethyl)- und Tris(oxophosphinomethyl)phosphinoxide (I) mit guten Ausbeuten.

Die Verbindungen (*1a*)–(*1e*) besitzen ein außergewöhnliches Adsorptionsvermögen. So erstarrt z.B. eine 2-proz. Lösung von (*1b*) in Benzol, die in der Wärme bereitet wurde, beim Erkalten vollständig, so daß kein Benzol abgegossen werden kann.

Die Struktur der Verbindungen (*1a*)–(*1g*) wurde ^{31}P - und ^1H -NMR-spektroskopisch bewiesen. Verbindung (*1b*) zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum Signale für P_α bei $-34,0$ ppm und P_β bei $-21,0$ ppm (Intensitätsverhältnis 1:3). Auch das ^1H -NMR-Spektrum stimmt mit der angegebenen Struktur überein: CH_3CH_2 bei $\delta = 1,30$ ($J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 18 H), PCH_2P bei $\delta = 2,93$ ($J_{\text{P}\alpha\text{H}} = 15,6$ Hz, $J_{\text{P}\beta\text{H}} = 20,0$ Hz, 6 H) und POCH_2 bei $\delta = 4,15$ ($J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $J_{\text{PH}} = 7,9$ Hz, 12,1 H).

Die Hydrolyse von (1b) mit konz. HCl unter Rückfluß sowie die thermische Zersetzung von (1c) bei 190°C liefert Tris(dihydroxyphosphonylmethyl)phosphinoxid, $O=P\alpha[CH_2P\beta O_3H_2]_3$ mit quantitativer Ausbeute. Die Säure zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale für $P\alpha$ bei -37,8 ppm und $P\beta$ bei -15,3 ppm. Sie gibt bei der Titration zweie Sprünge bei pH = 4,4 (drei Äquivalente) und pH = 10,7 (drei Äquivalente). Die Säure bildet ein kristallines Cyclohexylammoniumsalz ($F_p = 190^\circ C$) sowie ein Tri- und Hexanatriumsalz. Sie ist ein ausgezeichneter Chelatbildner.

Eingegangen am 16. Februar 1968 [Z 751c]

[*] Dr. Ludwig Maier
Monsanto Research SA
CH-8045 Zürich, Binzstraße 39 (Schweiz)

- [1] 34. Mitteilung über organische Phosphorverbindungen. —
 33. Mitteilung: *L. Mäler*, Angew. Chem. 80, 401 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Nr. 5 (1968).

[2] *A. Hoffman*, J. Amer. chem. Soc. 52, 2995 (1930).

[3] *M. Reuter u. F. Jakob*, DBP 1064511 (1960); Chem. Abstr. 55, 11302c (1961).

[4] *M. I. Kabachnik u. E. N. Isvetkov*, Proc. Acad. Sci. USSR, Sect. Chem. (English Translation) 143, 211 (1962).

Wasserstoff-Deuterium-Austausch an Alkoxyalkylcarben-Übergangsmetall-Komplexen

Von C. G. Kreiter [*]

Substituenten der Art $-NO_2$, $-CHO$, $-COCH_3$, $-CN$ oder $-COOR$ steigern im Methan die Reaktionsfähigkeit der verbleibenden H-Atome. Ein Maß für die Reaktionsfähigkeit gibt der Vergleich von Kupplungsreaktionen aktiver Methylenverbindungen^[1] oder der Austausch der am C-Atom gebundenen Protonen gegen Deuterium^[2].

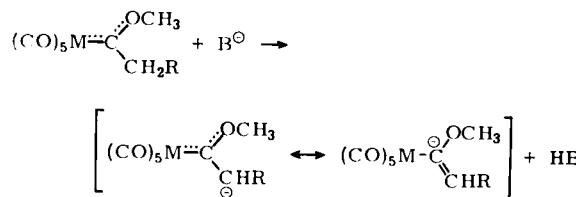
Die röntgenographisch ermittelten Bindungsverhältnisse des Carbenrestes im Pentacarbonyl-methoxyphenylcarben-chrom(0)^[3] legen den Vergleich mit Benzoesäuremethylester nahe^[4]. Auch die Umsetzungen verschiedener Carben-Komplexe mit Ammoniak oder Aminen zeigen eine gewisse Ähnlichkeit der Komplexe mit Estern^[5]. Wir haben untersucht, ob die Protonen einer Methylgruppe, die den RO-C(M)-Rest trägt, wie durch eine RO-C(O)-Gruppe aktiviert werden.

$(CO)_5MC(CH_3)OCH_3$ ($M = Cr, Mo, W$) und $\pi-CH_3C_5H_4-$ $(CO)_2MnC(CH_3)OCH_3$ ^[4] wurden bei Raumtemperatur in $[O-D]-$ Methanol (99 % D) gelöst. Bei Zugabe katalytischer Mengen Natriummethylat^[6] sieht man anhand des 1H -NMR-Spektrums, daß die Protonen der C-CH₃-Gruppe im komplex gebundenen Carben sofort ausgetauscht werden. Der Austausch verläuft so schnell, daß er 1H -NMR-spektroskopisch nicht verfolgt werden kann. Unter gleichen Bedingun-

gen zeigt nur Nitromethan einen nahezu ebenso rasch verlaufenden H/D-Austausch. Aceton und Acetonitril tauschen ihre Methylprotonen um Größenordnungen langsamer gegen Deuterium aus^[2]. In [O-D]-Methanol ohne Natriummethylat oder bei Gegenwart von etwas [D₂]-Schwefelsäure ist an den Methoxymethylcarben-Komplexen kein Austausch zu beobachten.

Äthylmethoxycarbén-pentacarbonyl-chrom(0) besitzt aktivierte Methylenprotonen, die ebenfalls sehr rasch durch Deuterium ersetzt werden. Man beobachtet das Verschwinden des Methylenprotonen-Signals und das Zusammenfallen der drei Komponenten des Methylprotonen-Triplets zu einem etwas verbreiterten Singulett.

Wir nehmen an, daß der H/D-Austausch durch die leichtere Bildung eines Anions ermöglicht wird. Eine Stabilisierung wäre durch Abgabe der negativen Ladung in das „leere“ p_z-Orbital des Carben-C-Atoms denkbar. Methanolische Lösungen äquivalenter Mengen von (CO)₅MC(CH₂R)OCH₃ und Natriummethylat werden tiefrotbraun und scheiden bei



Raumtemperatur bald die entsprechenden Metall-hexacarbonyle aus. Aus den Lösungen in [O-D]-Methanol mit kleiner Methylat-Konzentration können die an der C-CH₂R-Gruppe deuterierten Verbindungen isoliert werden.

Die Alkoxygruppe wird unter Basenkatalyse ebenfalls langsam ausgetauscht. Äthoxymethylcarben-pentacarbonylchrom(0) reagiert mit überschüssigem Methanol bei Gegenwart von Natriummethylat innerhalb einiger Tage bei Raumtemperatur praktisch quantitativ zu Pentacarbonyl-methoxymethylcarben-chrom(0).

Eingegangen am 8. März 1968 [Z 750]

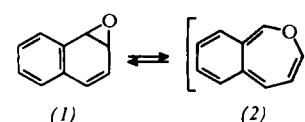
[*] Dr. C. G. Kreiter
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

- [1] S. Hünig u. O. Boes, Liebigs Ann. Chem. 579, 28 (1953).
 - [2] K. F. Bonhoeffer, K. H. Gelb u. O. Reitz, J. chem. Physics 7, 664 (1939).
 - [3] O. S. Mills u. A. D. Redhouse, Angew. Chem. 77, 1142 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1082 (1965).
 - [4] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).
 - [5] U. Klabunde u. E. O. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 89, 7141 (1967); U. Klabunde, Dissertation, Northwestern University Evanston 1967; J. A. Connor u. E. O. Fischer, Chem. Commun. 1967, 1024.
 - [6] S. Oae, W. Tagaki u. A. Ohno, J. Amer. chem. Soc. 83, 5036 (1961).

1,2-Naphthalinoxide

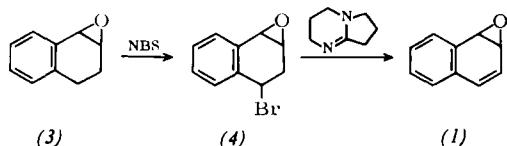
Von E. Vogel und F.-G. Klärner^[*]

Zum Verständnis der Chemie von Arenoxid-Oxepin-Gleichgewichtssystemen war es wünschenswert, über „eingefrorene“ Arenoxide als Vergleichssubstanzen zu verfügen. Bei dem kürzlich dargestellten 8,9-Indan- und 9,10-Tetralinoxid^[1] vermag die als Klammer wirkende Tri- bzw. Tetramethylenkette die Arenoxid-Oxepin-Isomerisierung so weit zu unterbinden, daß die Oxepinform spektroskopisch nicht mehr nachweisbar ist.



Ein weiteres fixiertes Arenoxid vermuteten wir in dem noch unbekannten 1,2-Naphthalinoxid (1). Nach den Erfahrungen beim Benzonorcaradien^[2,3] dürfte die Umlagerung von (1) zum isomeren Oxepin (2) hauptsächlich aufgrund des Verlustes der Benzolresonanz relativ stark endotherm sein und (2) daher allenfalls als kurzlebige Zwischenstufe in einem Inversionsprozeß^[3] auftreten.

Als Syntheseweg zum 1,2-Naphthalinoxid war die Einführung einer Doppelbindung in 1,2-Epoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (3)^[4] vorgesehen. (3) liefert bei der Umsetzung mit *N*-Bromsuccinimid ein Bromid (4) vom Fp = 94–95 °C, bei dem sich das Bromatom dem NMR-Spektrum zufolge in Benzylstellung befindet, die konfigurative Beziehung des Substituenten zum Epoxidring jedoch offen bleibt. Nachdem bereits früher mit verschiedenen Basen ergebnislos versucht worden war^[5], (4) zum 1,2-Naphthalinoxid zu dehydrohalogenieren, führte nunmehr die Verwendung von 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en^[6] (0 °C, Tetrahydrofuran) zum Ziel.



1,2-Naphthalinoxid fällt als farblose, kristalline Verbindung an, die sich in festem Zustand sehr rasch – mitunter explosionsartig – in α -Naphthol umwandelt.

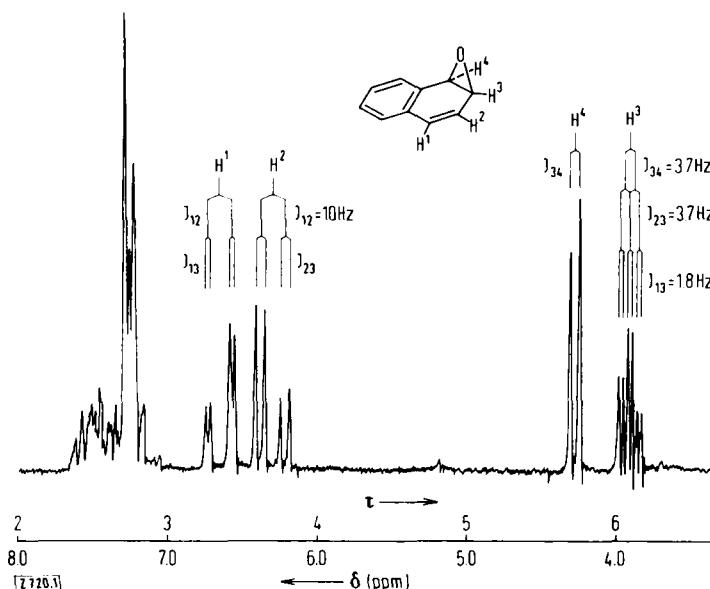


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von 1,2-Naphthalinoxid (in CCl_4 ; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan). Jenseits von τ = 6,2 keine Absorption.

Die Gegenwart von 1,2-Naphthalinoxid folgt eindeutig aus dem in Abbildung 1 wiedergegebenen NMR-Spektrum. Läge das zu (1) valenzisomere Oxepinderivat (2) vor, so müßten die den Protonen H³ und H⁴ entsprechenden Signale bei tieferem Feld erscheinen und überdies die Absorption von H⁴ ein Singulett sein. Das Elektronenspektrum des Oxiids [Maxima bei 220 (ϵ = 17600), 268 (8850) und 304 nm (1570) in Dioxan] ist dem des Benzonorcaradiens^[2] auffallend ähnlich. Dieser Befund schließt aus, daß 1,2-Naphthalinoxid sich mit einer nennenswerten Konzentration des isomeren Oxepins (2) – einer zweifellos farbigen Verbindung – im Gleichgewicht befindet.

(1) ist in Lösung (Äther) relativ beständig. In Gegenwart einer katalytischen Menge einer Protonen- oder Lewissäure isomerisiert es spontan zum α -Naphthol. Versuche, (1) in das bekannte *trans*-1,2-Dihydronaphthalin-1,2-diol^[7] überzuführen, verließen bisher negativ.

Die Publikation dieser Ergebnisse erscheint uns nicht zuletzt deshalb angezeigt, weil 1,2-Naphthalinoxid und andere Arenoxide in jüngster Zeit wiederholt als Zwischenprodukte bei enzymatischen Oxygenierungen aromatischer Verbindungen erwogen wurden^[7,8].

Synthese von 1,2-Naphthalinoxid

a) 4-Brom-1,2-epoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (4)

5,84 g (40 mmol) 1,2-Epoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (3) in 75 ml CCl_4 wurden mit 7,12 g (40 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 0,1 g α,α' -Azoisobuttersäuredinitril versetzt. Kurzzeitiges Erhitzen zum Sieden leitete die Reaktion ein, die dann ohne weitere Wärmezufuhr ablief. Man filtrierte vom Succinimid und nicht umgesetzten *N*-Bromsuccinimid ab und engte die Lösung im Vakuum ein, bis sich das Bromid (4) abzuscheiden begann. Bei Kühlung auf –10 °C kristallisierte die Hauptmenge von (4) in nahezu reiner Form aus; Aufarbeitung der Mutterlauge lieferte eine weitere Menge (4). Nach Umkristallisieren aus Äther/Essigester (5:1) wurden 2,1 g (4) (23 % Ausbeute) vom Fp = 94–95 °C (Zers.) erhalten.

b) 1,2-Naphthalinoxid (1)

Zu 450 mg (2 mmol) 4-Brom-1,2-epoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (4) in 5 ml Tetrahydrofuran wurden bei 0 °C unter Rühren (N_2 -Atmosphäre) tropfenweise 400 mg (3,2 mmol) 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en gegeben. Man rührte 12 Std. bei 0 °C und ließ die Reaktionsmischung dann weitere 12 Std. bei dieser Temperatur stehen. Das Tetrahydrofuran

wurde bei 0 °C im Vakuum abgezogen und der Rückstand nacheinander mit 15 ml Pentan und 20 ml Wasser versetzt. Man extrahierte die wäßrige Phase nochmals mit 15 ml Pentan, wusch die vereinigten Pentan-Lösungen dreimal mit verdünnter KOH und trocknete über K_2CO_3 . Beim Abkühlen auf –80 °C kristallisierte (1) in farblosen Nadeln aus; Ausbeute 240 mg (83 % Ausbeute). (Ein exakter Schmelzpunkt ließ sich wegen der raschen Umlagerung von (1) in α -Naphthol nicht ermitteln.)

Die Glasgeräte wurden zwecks Vermeidung von Säurekatalyse vor Gebrauch mit konzentriertem Ammoniak behandelt.

Eingegangen am 1. März 1968 [Z 720]

[*] Prof. Dr. E. Vogel und Dipl.-Chem. F.-G. Klärner
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47

[1] E. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 385 (1967).

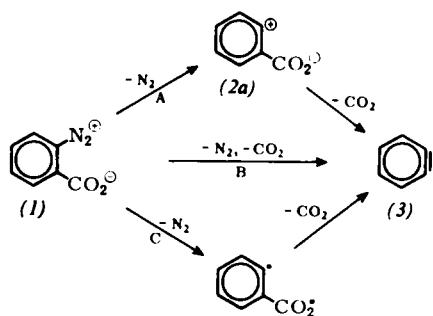
- [2] W. von E. Doering u. M. J. Goldstein, Tetrahedron 5, 53 (1959).
[3] E. Vogel, D. Wendisch u. W. R. Roth, Angew. Chem. 76, 432 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 443 (1964). — Die Inversion des Dreiring im Benzonorcaradien, bei der eine Cycloheptatrien-Zwischenstufe angenommen wird, erfordert eine Aktivierungsenergie von 19,4 kcal/mol. Da die Spannung des Oxiranrings sehr wahrscheinlich niedriger ist als die des Cyclopropanrings [1], dürfte bei (1) die bei einer Inversion zu überwundene Energieschwellen höher sein als beim Benzonorcaradien.
[4] F. Straus u. A. Rohrbacher, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 40 (1921).
[5] Unveröffentlichte Versuche aus dem eigenen Arbeitskreis.
[6] H. Oediger, H.-J. Kabbe, F. Möller u. K. Eiter, Chem. Ber. 99, 2012 (1966).
[7] J. Holtzman, J. R. Gillette u. G. W. A. Milne, J. Amer. chem. Soc. 89, 6341 (1967).
[8] G. A. Hamilton, J. Amer. chem. Soc. 86, 3391 (1964).

Zum Mechanismus der Bildung von Dehydrobenzol aus Benzoldiazonium-2-carboxylat

Von R. Gompper, G. Seybold und B. Schmolke¹⁾

Benzoldiazonium-2-carboxylat (1) wurde in den letzten Jahren häufig als Ausgangsmaterial für die Erzeugung von Dehydrobenzol (3) verwendet^[1], da es einfach herzustellen ist^[2], sich schon bei niedriger Temperatur umsetzt und relativ hohe Ausbeuten an Folgeprodukten des Dehydrobenzols liefert^[3].

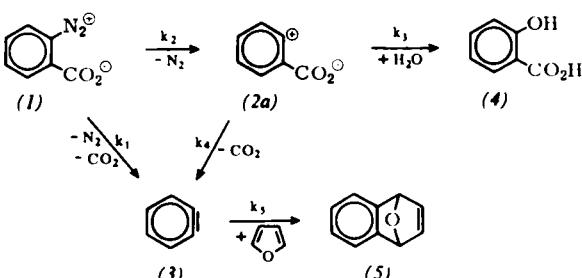
Der Zerfall von (1) zu (3) kann synchron (Mechanismus B) oder asynchron (Mechanismen A und C) ablaufen.



Mit Wasser liefert (1) mit guter Ausbeute Salicylsäure (4)^[4]. Man darf annehmen, daß es sich dabei um eine S_N1-Reaktion handelt, bei der intermediiär (2a) oder eine ähnliche Zwischenstufe auftritt [erste Messungen der Zerfallsgeschwindigkeit von (1) in Acetonitril-Wasser-Gemischen stützen diese Annahme].

Läßt man (1) in Acetonitril-Wasser-Furan-Gemischen zerfallen, so kann man Salicylsäure (4) und 1,4-Epoxy-1,4-dihydronaphthalin (5) mit einer konstanten Gesamtausbeute von ca. 85 % isolieren.

Würde (3) aus (1) nach Mechanismus B freigesetzt, so wären die Bildung von (5) und die von (4) zwei voneinander unabhängige Reaktionen. Die Wasserkonzentration sollte demnach keinen Einfluß auf das Ausbeuteverhältnis $Q_1 = (5)/(4)$ haben und dieses den konstanten Wert $K_B = k_1/k_2$ besitzen.



Bei Mechanismus A dagegen müßte Q_1 von der Wasserkonzentration abhängen. Wählt man $[H_2O] \gg [(1)]$ und nimmt man an, daß $k_5 \gg k_4$ ^[5], so ergibt sich nach der Methode des quasistationären Zustands:

$$Q_1 = k_4/k_3[H_2O] \text{ oder } Q_1[H_2O] = k_4/k_3 = K_A$$

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse von neun Versuchen [die Ausbeuten an (5) und (4) wurden gravimetrisch bestimmt: (5) als α -Naphthol^[6], (4) als Dibromsalicylsäure^[7]; die Reaktionslösungen – 150 bis 250 ml – waren über die ganze Versuchsdauer von 36 Std. bei 25 °C homogen]. Das Verhältnis

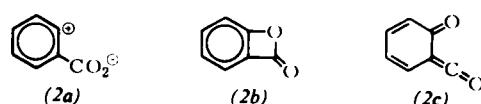
Tabelle 1. Bildung von (4) und (5) aus (1) [Ergebnisse von neun Versuchen].

Expt.	[(1)] (mmol/ Liter)	[H ₂ O] (mol/ Liter)	[Furan] (mol/ Liter)	Gesamt- ausb. [a] (%)	Q ₁ mmol (5) mmol (4)	K _A (mol/ Liter)
a	61,1	1,88	1,48	90,4	2,50	4,70
b	78,0	3,70	1,48	89,7	1,21	4,48
c	69,3	5,56	1,48	86,3	0,71	3,95
d	46,9	1,30	1,13	82,4	2,94	3,93
e	57,6	2,59	1,13	81,8	1,83	4,74
f	43,6	3,86	1,11	94,8	1,28	4,94
g	32,2	2,23	0,56	84,0	1,74	3,88
h	18,7	2,30	0,88	83,4	1,61	3,71
i	21,2	2,24	1,14	84,4	1,97	4,42
Mittelwert = 4,30						

[a] Bestimmt als α -Naphthol + Dibromsalicylsäure.

Q_1 ist demnach der Wasserkonzentration umgekehrt proportional; die Konstanz von K_A ist angesichts der komplizierten Aufarbeitung als befriedigend anzusehen. Die Versuche g bis i, bei denen die Furankonzentration bei konstanter Wasserkonzentration variiert wurde, zeigen nicht nur, daß Q_1 unabhängig von der Furankonzentration ist, sie beweisen auch, daß das gesamte (3) von Furan als (5) abgefangen wird [Phenol, das aus (3) und Wasser entstehen könnte, ließ sich auch gaschromatographisch nicht nachweisen].

Die zur Bildung von (3), (5) und (4) aus (1) führenden Reaktionen sind also nicht voneinander unabhängig, sondern haben einen Schritt und damit eine Zwischenstufe gemeinsam. Die Frage nach der Natur dieser Zwischenstufe ist damit noch nicht beantwortet. Neben (2a) müssen die Valenzisomeren (2b) und (2c) in Betracht gezogen werden, die in



einem sich schnell einstellenden thermodynamischen Gleichgewicht stehen könnten. Von (2a) erwartet man, daß es mit dem im Überschuß vorhandenen Acetonitril reagiert (vgl. [8]). N-Acetylanthranilsäure ließ sich jedoch nicht nachweisen. Auch die Tatsache, daß die Bildung von (3) in einem so nucleophilen Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid möglich ist^[9], weist darauf hin (vgl. auch [10]), daß (2a) eine untergeordnete Rolle spielt.

Weitere Auskunft über die Zwischenstufe gibt die Zersetzung von (1) in Acetonitril-Methanol-Furan-Gemischen (Versuchsbedingungen analog den oben angegebenen). Die Reaktionsgemische enthalten hauptsächlich (5), Salicylsäuremethylester und wenig Anisol. Das Ausbeuteverhältnis $Q_2 = ((5) + \text{Anisol})/\text{Salicylsäuremethylester}$ ist der Methanol-Konzentration umgekehrt proportional (Tabelle 2). Die Ergebnisse lehren, daß auch (5) und Salicylsäuremethylester über eine gemeinsame Zwischenstufe gebildet werden.

Salicylsäuremethylester kann sowohl aus (2b) als auch aus (2c) entstehen. Jedoch führt nur von (2b) ein Weg unter CO_2 -Abspaltung zu (3). Falls (2b) im Gleichgewicht mit (2c) stünde, müßte sich dieses auch von (2c) oder geeigneten