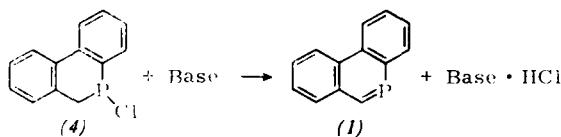


Zur HCl-Abspaltung wurden 490,6 mg (4) in 90 ml wasserfreiem, entgastem Äther bei -196°C mit 394,6 g 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (5)^[1] (23 % Überschuß) versetzt und nach Zusammischen des Gefäßes im Hochvakuum auf Raumtemperatur erwärmt. Es bildete sich ein gelber Niederschlag [nach 3 Stunden 368,5 mg, davon 291,9 mg (5)-Hydrochlorid (~ 73 % Ausbeute)], von dem die farblose Lösung zur Messung des UV-Spektrums in eine angeschmolzene, 0,1 cm dicke Kuvette filtriert wurde.



Das erhaltene Spektrum (Abb. 1), das wir der Verbindung (1) zuschreiben, erreichte nach 3 Stunden seine höchste Absorption (Extinktion $E = 0,45$ bei $\lambda = 372 \text{ nm}$). Es zeigt im Vergleich zu den Spektren von Phenanthren und Phenanthridin die bekannte bathochrome Verschiebung, die mit $\Delta\tilde{\nu} = 1950 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 2350 cm^{-1} kleiner ist als bei anderen Phosphoraromataten^[1,7]. Im Gegensatz zur Anthracenreihe^[1] zeigt die Form des Spektrums von (1) eine größere Ähnlichkeit mit der des Stickstoffanalogs als mit der des Kohlenstoffanalogons.

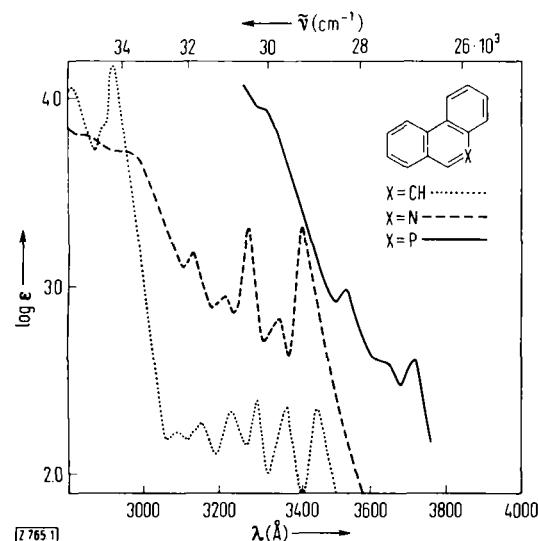


Abb. 1. UV-Spektren von Phenanthren (in Cyclohexan), Phenanthridin (in Cyclohexan) und (1) (in Äther). (Die Höhe der Kurve für (1) ist willkürlich gewählt.)

Dibenzo[b,d]phosphorin (1) konnte bisher nicht in reiner Form isoliert werden. Seine Stabilität scheint der des Dibenzo[b,e]phosphorins vergleichbar zu sein: Die UV-Absorption einer Ätherlösung von (1) sinkt in drei Tagen auf etwa die Hälfte und nimmt beim Abkühlen auf -196°C irreversibel ab. (1) ist nicht stabil gegen Luft.

Im Massenspektrum von (4) fallen das einfache und das doppelt geladene Ion von (1) auf: $m/e = 232$, 28 %, (1) $^{+}$; $m/e = 196$, 100 %, (1) $^{+}$; $m/e = 165$, 37 %, Fluorenyl $^{+}$; $m/e = 152$, 7,5 %, Biphenyl $^{+}$; $m/e = 98$, 8,2 %, (1) $^{2+}$ ^[8].

Eingegangen am 4. April 1968 [Z 765]

[*] Drs. P. de Koe, cand. chem. R. van Veen und Prof. Dr. F. Bickelhaupt
Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit
de Laairessestraat 174, Amsterdam-Z. (Niederlande)

[1] P. de Koe u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 79, 533 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 567 (1967).

[2] E. R. Lynch, J. chem. Soc. (London) 1962, 3729.

[3] H. Fritzsche, U. Hasserodt u. F. Korte, Chem. Ber. 98, 1681 (1965).

[4] Die Strukturen von (3) und (4) wurden durch Elementaranalyse sowie IR- und NMR-Spektren bestätigt.

[5] W. A. Henderson, S. A. Buckler, N. E. Day u. M. Grayson, J. org. Chemistry 26, 4770 (1961).

[6] H. Oediger u. Fr. Möller, Angew. Chem. 79, 53 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 76 (1967).

[7] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966).

[8] Wir danken Prof. Th. J. de Boer und Drs. N. M. M. Nibbering, Organisch-Chemisches Institut der Universität Amsterdam, für die Aufnahme des Massenspektrums und die Hilfe bei der Interpretation.

Vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von Anhydriden aromatischer Carbonsäuren

Von P. Rambacher und S. Mäke^[*]

Zur Darstellung der Anhydride aromatischer Carbonsäuren lässt man entweder ein Säurechlorid auf das Natriumsalz der gleichen Säure oder einer anderen Säure einwirken^[1] oder man behandelt das Säurechlorid mit Pyridin und zerlegt das Reaktionsgemisch mit Wasser^[2]. Die Arbeitsweise wird wesentlich einfacher, wenn man das Säurechlorid auf eine Lösung von Natriumhydrogencarbonat einwirken lässt, der eine kleine Menge einer schwachen, wasserlöslichen tertiären Base, z.B. Pyridin, zugesetzt worden ist. Verwendet man statt Hydrogencarbonat wasserunlösliche Basen oder Ätzalkalien, so erhält man wesentlich schlechtere Ausbeuten^[3]. Die Reaktion eignet sich auch zur Gewinnung großer Anhydridmengen bei sehr guter Ausbeute und hoher Reinheit.

o-Äthoxybenzoësäureanhydrid: in 300 ml Wasser werden 16,8 g (0,2 mol) Natriumhydrogencarbonat gelöst. Nach Zugabe von 4 ml Pyridin (0,05 mol) lässt man innerhalb 30 min 36,9 g (0,2 mol) *o*-Äthoxybenzoylchlorid zutropfen. Durch Kühlung wird die Temperatur auf 20°C gehalten. Nach 1-stündigem Rühren können 29,1 g (92,7 %) des Anhydrids isoliert werden. $\text{Fp} = 74\text{--}75^{\circ}\text{C}$. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Petrolalkohol stäbchenförmige Kristalle mit $\text{Fp} = 77,5^{\circ}\text{C}$.

Eingegangen am 8. April 1968 [Z 763]

[*] Dr. P. Rambacher und S. Mäke
Forschungslaboratorium des Werkes Pharmazell der
Aschaffenburger Zellstoffwerke A.-G.
8201 Redenfelden

[1] N. V. Ipatieff u. B. S. Friedman, J. Amer. chem. Soc. 61, 684 (1939).

[2] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1952, Bd. VIII, S. 477.

[3] L. Edeleanu u. A. Zaharia, Bull. Soc. Sci. Fizice 3, 80 (1894).

Kristallstruktur von Triisopropylidencyclopropan

Von H. Dietrich und H. Dierks^[*]

Das von Köbrich et al.^[1] hergestellte Triisopropylidencyclopropan kristallisiert in der Raumgruppe $P_6_1(C_6^2)$, $a = 9,39 \text{ \AA}$; $c = 21,36 \text{ \AA}$; $V = 1631 \text{ \AA}^3$, $n = 6$, Röntgendiff. 0,9912 g cm^{-3} . Raumgruppe und Elementarzelle wurden schon früher von Dunitz und Mugnoli^[2] bestimmt, wobei sich aber andere Zellabmessungen und eine viel größere Dichte ergaben.

Wir benutzten dreidimensionale Röntgenbeugungsdaten (gefilterte Cu-K α -Strahlung, Multifilmtechnik). Die Reflexintensitäten wurden visuell mit Hilfe von Vergleichsskalen geschätzt.

Die Moleküle sind in ebenen Schichten senkrecht zur c-Achse angeordnet, wie schon Dunitz und Mugnoli^[2] aus der großen Intensität der Reflexe (001) geschlossen hatten. In den durch Umkristallisieren aus Äthanol erhaltenen Kristallen sind diese Schichten offenbar unregelmäßig aufeinander gestapelt, was sich in den Beugungsdiagrammen durch längs c^* aus-