

Friedel-Crafts-Reaktionen von Octachlorcyclotetra(phosphazen)

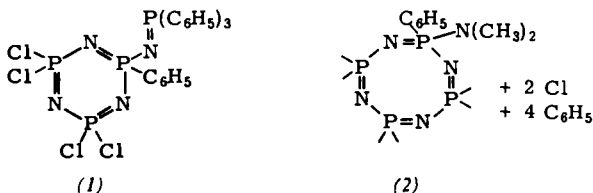
Von V. B. Desai, R. A. Shaw und B. C. Smith^[*]

Bei Friedel-Crafts-Reaktionen von Octachlorcyclotetra(phosphazen) konnten bisher keine reinen Produkte erhalten werden^[1]. Wir beschreiben hier die Isolierung zweier kristalliner Verbindungen bei der Friedel-Crafts-Reaktion mit Benzol.

14,1 g Octachlorcyclotetra(phosphazen), 30,9 g wasserfreies Aluminiumchlorid und 9,2 g Triäthylamin in 620 ml Benzol wurden 48 Std. unter Rückfluß erhitzt. Danach teilte man die Flüssigkeit in zwei Portionen.

1. Nach Hydrolyse mit kalter verdünnter Salzsäure, Extraktion mit Benzol und Filtration durch je eine kurze Al_2O_3 - und SiO_2 -Säule isolierten wir 2,2,4,4-Tetrachlor-6-phenyl-6-(2,2,2-triphenylphosphazencyclotri(phosphazen)) (1); 0,6 % Ausbeute, Fp und Misch-Fp = 181°C ^[2] [aus Petroläther ($40-60^\circ\text{C}$)/ CH_2Cl_2 (1:1)]. Die Bildung von (1) ist das erste Beispiel einer Ringverengung bei der Friedel-Crafts-Reaktion in der Phosphazen-Reihe.

2. Nach Zusatz überschüssigen Dimethylamins bei 0°C wurde die Mischung eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach der Filtration durch eine kurze SiO_2 -Säule konnte ein Dichlordimethylaminopentaphenylcyclotetra(phosphazen) (2) isoliert werden; Ausbeute 0,6%, Fp = 171°C [aus Petroläther ($40-60^\circ\text{C}$)/ CH_2Cl_2 (1:3)].



Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung bestätigte das Vorliegen einer $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppierung aufgrund der Koppelung der Dimethylamino-Protonen ($^3J_{\text{P-H}} = 11,6 \text{ Hz}$). Das Massenspektrum enthält eine Spitze bei $m/e = 680$ (entsprechend $[\text{N}_4\text{P}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Cl}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$), aber keine Spitze bei $m/e = 262$ (entsprechend $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$). Die breite IR-Bande der $\text{P}=\text{N}$ -Streckschwingung erscheint ungefähr bei 1240 cm^{-1} , also bei etwa 80 cm^{-1} höherer Wellenzahl als bei (1) und beweist damit die Anwesenheit eines Cyclotetra(phosphazen)-Ringes^[1]. Die Anordnung der übrigen Substituenten ist noch nicht bekannt.

Eingegangen am 12. August 1968 [Z 865]

[*] V. B. Desai, Prof. Dr. R. A. Shaw und Dr. B. C. Smith
Department of Chemistry, Birkbeck College,
University of London
London, W. C. 1, Malet Street (England)

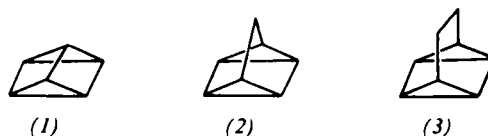
[1] Übersichtsaufsatz siehe R. A. Shaw, B. W. Fitzsimmons u. B. C. Smith, Chem. Reviews 62, 247 (1962).

[2] M. Biddlestone u. R. A. Shaw, Chem. Commun. 1965, 205; R. Keat, M. C. Miller u. R. A. Shaw, J. chem. Soc. (London) (A) 1967, 1404.

Pentacyclo[5.2.0.0^{2,9}.0^{3,5}.0^{6,8}]nonan-1,7-dicarbonsäuredimethylester^[1]

Von H. Prinzbach, W. Eberbach und G. Philippoussian^[*]

Verbindungen mit dem Gerüst des Tetracyclo[4.2.0.0^{2,8}.0^{5,7}]-octans (3) – des nächst höheren Homologen in der Reihe Prisman (1), Quadricyclan (2) – sind schon mehrfach als Zwischenprodukte postuliert, jedoch noch nicht direkt nachgewiesen worden^[2].



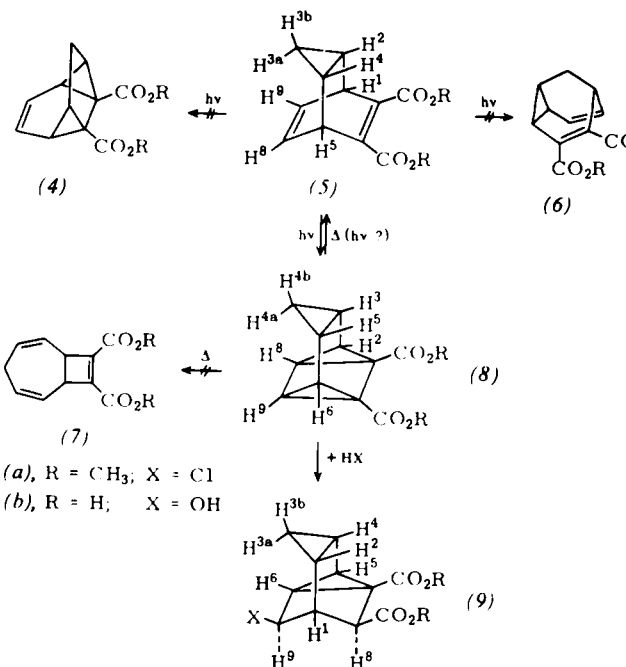
Wir haben erstmals das dem Tetracyclus (3) sehr nahe verwandte System (8a) isoliert.

(8a) entsteht bei der direkten Belichtung (Hanau-Q-81-Brenner, Pyrex-Filter, 2 Std.) einer auf -20°C gekühlten ätherischen Lösung (100 mg/300 ml) des „Mono-homobarrelens“ (5a) [λ_{max} (Äther) = 257 nm ($\epsilon = 2060$; $\epsilon_{280 \text{ nm}} = 800$)] in mindestens 80 % Ausbeute^[3].

Neben dieser $(2\pi + 2\pi)$ -Cycloaddition (5) \rightarrow (8) kommt offensichtlich die $(2\pi + 2\sigma)$ -Addition (5) \rightarrow (4) trotz der stereoelektronisch günstigen^[4] *exo*-Anordnung des Dreirings^[5] zur substituierten (angeregten) $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung nicht nachweisbar (NMR-Analyse) zum Zuge. Auch auf (6a), das vor allem bei Triplettensensibilisierung erwartete Produkt^[6], findet sich kein Hinweis.

Das Photoprodukt (8a) ist thermisch sehr instabil. Beim Erwärmen der PhotolyseLösung wandelt sich (8a) quantitativ (NMR-Genauigkeit) in (5a) um; die Halbwertszeit (CHCl_3) bei $21,5^\circ\text{C}$ beträgt ca. 90 min. (8a) wird durch Einengen bei tiefer Temperatur isoliert und läßt sich durch Umkristallisieren aus Äther bei -60°C in mindestens 95 % Reinheit [5 % (5a)] in Form farbloser, feiner Nadeln (Fp nach schnellem Aufheizen $49-50^\circ\text{C}$) gewinnen.

In diesem Temperaturbereich kann demnach die Spaltung (8a) \rightarrow (7a) – die Umkehrung der thermisch „erlaubten“ $(2 + 2 + 2)$ -Addition (7a) \rightarrow (8a) – nicht mit der thermisch „verbotenen“^[7] Isomerisierung (8a) \rightarrow (5a) konkurrieren.



Während Cycloadditionen an das Bis-homo-cyclobutadiensystem in (8a) mit den bei Polycyclen des Typs (2) bewährten^[8] dienophilen Partnern bislang nicht gelungen sind^[9], läßt sich (8a) durch Addition von HCl (Einleiten von HCl-Gas in die CH_2Cl_2 -Lösung bei -20°C) in (9a) (Fp = 87 bis 89°C) überführen. Die Reaktion verläuft quantitativ und stereospezifisch; die stereochemischen Details sind durch die NMR-Daten (Tabelle 1) gesichert^[10]. Den Alkohol (9b) hatten wir schon früher als einziges Produkt der Photolyse der Dicarbonsäure (5b) in Wasser identifiziert und die Konfiguration an den Zentren C-8 und C-9 durch unabhängige Synthese festgelegt^[11]. Im Hinblick auf die thermische Labilität von (8a) und auf die Leichtigkeit der HCl-Addition

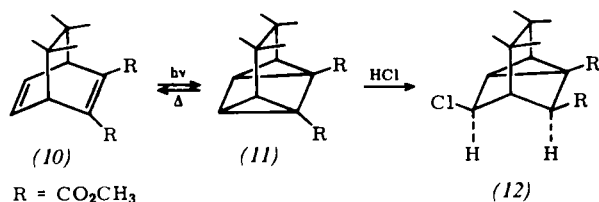
Tabelle 1. Chemische Verschiebungen (τ ; -10°C) und Kopplungskonstanten (J ; Hz) der Verbindungen (5a), (8a) und (9a).

Verb.	H-1	H-2	H-3		H-4		H-5	H-6	H-8	H-9	J
			H-3a	H-3b	H-4a	H-4b					
(5a) [a]	5,95	8,62	9,28	9,40	8,62		5,95		4,00	4,00	$J_{23a} = 3,6, J_{23b} = 7,1, J_{3a3b} = 5,9$
(8a) [a]		7,90	8,3–8,9		9,77	8,9–9,5	8,3–8,9	7,90	7,90	7,90	$J_{34a} = 3,5–4, J_{34b} = 7–8, J_{4a4b} = 4–4,5$
(8a) [b]		ca. 8,1	8,5–9,3		10,06	9,4–9,9	8,5–9,3	ca. 8,1	ca. 8,3	ca. 8,3	$J_{29} = 6–7$
(9a) [a]	7,25	9,21	8,29	9,46	8,66		7,54	8,00	6,77	5,70	$J_{12} = 4,5–5, J_{14} < 1, J_{16} = 1,8, J_{18} = 5,1, J_{19} = 4,5, J_{23a} = 3,7, J_{23b} = 7,8, J_{24} = 8,0, J_{25} < 1, J_{3a3b} \sim 5, J_{3a4} = 3,7, J_{3b4} = 7,8, J_{45} = 3,5, J_{46} < 1, J_{56} = 8,0, J_{58} < 1, J_{59} < 1, J_{68} < 1, J_{69} = 3,0$

[a] In CDCl_3 . [b] In $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CDCl}_3$ (3:1).

an (8a) stellt sich erneut die Frage nach dem Mechanismus der Hydratation (5b) \rightarrow (9b) [2].

Die Belichtung des Bicyclo[2.2.2]octadien-2,3-dicarbonsäuredimethylesters (10) unter den Bedingungen der Umwandlung (5a) \rightarrow (8a) (Vycorfilter) ergibt nach vorläufigen Ergebnissen eine ca. 50-proz. Isomerisierung zu (11); NMR(CHCl_3): $\tau = 6,22$ (6H), 7,69 (2H), 7,88 (4H), 8,37 (2H). Mit einer



Halbwertszeit von ca. 12 min bei 19°C (in CHCl_3) ist (11) noch weniger stabil als (8a); die thermische Rückreaktion (11) \rightarrow (10) verläuft quantitativ. Die Addition von HCl bei -25°C führt zu (12).

Eingegangen am 19. August 1968 [Z 866]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. W. Eberbach und Chim. dipl. G. Philippoussian
Université de Lausanne, Institut de Chimie organique
2, rue de la Barre, CH-1000 Lausanne (Schweiz)

[1] Photochemische Untersuchungen, 24. Mitteilung. – 23. Mitteilung: H. Prinzbach u. E. Druckrey, Tetrahedron Letters 1968, 4285.

[2] H. Prinzbach, Pure appl. Chem. 16, 33 (1968); C. A. Grob u. J. Hostynek, Helv. chim. Acta 46, 1676 (1963). Für die Existenz eines höher kondensierten Derivates von (3) mit einer Amidbrücke wurden jüngst Hinweise erbracht: A. I. Meyers u. P. Singh, Chem. Commun. 1968, 576.

[3] Neben unverändertem (5a) und wenigen Prozent Äther-Additionsprodukten, deren Anteil mit längeren Belichtungszeiten und bei höherer Temperatur rasch ansteigt.

[4] H. Prinzbach, W. Eberbach u. G. v. Veh, Angew. Chem. 77, 454 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 436 (1965).

[5] M. J. Goldstein u. A. H. Gevirtz, Tetrahedron Letters 1967, 4413, 4417; Herrn Ing. chim. dipl. M. Thyes verdanken wir eine verbesserte Synthese von (5a).

[6] H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens u. M. A. Sherwin, J. Amer. chem. Soc. 89, 3932 (1967); J. Daub u. P. v. R. Schleyer, Angew. Chem. 80, 446 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 468 (1968).

[7] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Accounts chem. Res. 1, 17 (1968).

[8] Beispielsweise H. Prinzbach, R. Fuchs, R. Kitzing u. H. Achenbach, Angew. Chem. 80, 699 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 727 (1968).

[9] Allein bei der Einwirkung von Tetracyanäthylen liegen Anzeichen für eine Adduktbildung vor.

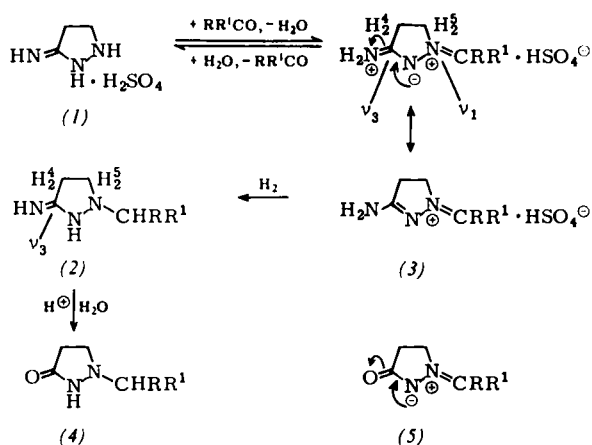
[10] Herrn Dr. U. Scheidegger, Varian AG, Zürich, danken wir für die Entkopplungsmessungen bei 100 MHz.

[11] H. Prinzbach u. H. Hagemann, noch unveröffentlicht.

Salze von 1-Alkyliden- und 1-Arylalkyliden-3-imino-pyrazolidin-*N,N*-betainen, ein neuer Typ mesomeriestabilsierter Azomethinimine

Von H. Dorn und A. Otto[*]

Die Reaktion von 3-Pyrazolidon und anderen cyclischen Acyl-hydrazinen mit Carbonylverbindungen bietet einen allgemeinen Zugang zu „carbonyl-stabilisierten Azomethinimininen“ (5) [1,2], in denen der elektroneivere Sauerstoff einen Teil der Ladung von N-2 übernimmt. Wir konnten jetzt „imino-stabilisierte Azomethinimine“ in Form ihrer Salze (3)

(a), $\text{CRR}^1 = (\text{CH}_3)_2\text{C} =$ (b), $\text{CRR}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} =$ (c), $\text{CRR}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} =$

Verb.	Fp ($^\circ\text{C}$)	[b]	$^1\text{H-NMR}$		$\text{IR (cm}^{-1}\text{)}$		δ (NH_2)
			$\tau_{\text{H-5}}$ [a]	$\tau_{\text{H-4}}$ [a]	ν_3 (C=N)	ν_1 (C=N)	
(3a)	215–218	A	5,58 [c]	6,88	1600 [d]	1689 [d]	1658 [d]
(3b)	168–170	A	5,55 [c]	6,92	1602 [d]	1686 [d]	1655 [d]
(3c)	204–206	A	5,20 [c]	6,80	1588 [d]	1678 [d]	1640 [d]
(2a)		A	7,05–7,80 [e]		1657 [f]		
(2a)		B	6,82–7,58 [e]				
(2b)	104–105	B	7,00 [g]	7,42	1652 [h]		
(2c)	78–79	B [i]	7,10 [g]	7,47	1652 [k]		

[a] Bezogen auf Tetramethylsilan als inneren Standard. [b] A: In $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$; B: In CDCl_3 (Varian A 60 A). [c] A_2X_2 -System, Signal für $\text{CH}_2\text{-N}$ verbreitert. [d] In KBr. [e] Signale für die beiden Ring- CH_2 erscheinen zusammen mit dem Signal für $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ als Multiplett. [f] In CHCl_3 . [g] $\tau_{\text{H-5}}$ betrifft das intensivste Signal des AA' -Teils, $\tau_{\text{H-4}}$ das intensivste Signal des BB' -Teils des $\text{AA}'\text{BB}'$ -Systems; die Lage dieser Signale ist repräsentativ für τ_{A} und τ_{B} , da $\nu_{\text{A}} - \nu_{\text{B}}$ [25 Hz für (2b), 22 Hz für (2c)] ca. dreimal so groß ist wie J_{AB} bzw. $J_{\text{A'B'}}$. [h] In CHCl_3 ; nach H/D-Austausch mit D_2O : 1651 cm^{-1} ohne Intensitätsänderung; 1665/1650 in KBr. [i] In $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ sind die entsprechenden Signale um ca. 0,1 τ nach höherem Feld verschoben. [k] In CHCl_3 ; 1665 cm^{-1} in KBr.