

Friedel-Crafts-Reaktionen von Octachlorcyclotetra(phosphazenen)

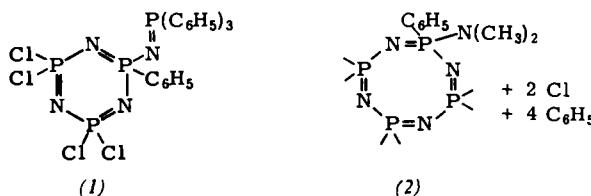
Von V. B. Desai, R. A. Shaw und B. C. Smith^[*]

Bei Friedel - Crafts - Reaktionen von Octachlorcyclotetra(phosphazenen) 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(phosphazenen), 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-triphenylphosphazenylylcyclotriphosphazenen) (1); 0,6 % Ausbeute, $\text{Fp} = 181^\circ\text{C}$ ^[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 Phosphazenen-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 Dichlor-dimethylaminopentaphenylcyclotetra(phosphazenen) (2) isoliert werden; Ausbeute 0,6%, $\text{Fp} = 171^\circ\text{C}$ [aus Petroläther ($40-60^\circ\text{C}$)/ CH_2Cl_2 (1:3)].



Das $^1\text{H-NMR}$ -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 ($\delta_{\text{P}-\text{H}} = 11,6 \text{ Hz}$). 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 Cyclotetraphosphazenen-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)

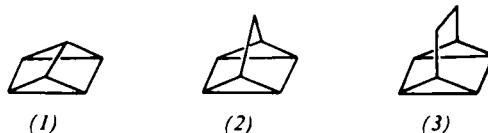
[1] Übersichtsaufsatze siehe R. A. Shaw, B. W. Fitzsimmons u. B. C. Smith, Chem. Reviews 62, 247 (1962).

[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. Philippssian^[*]

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].



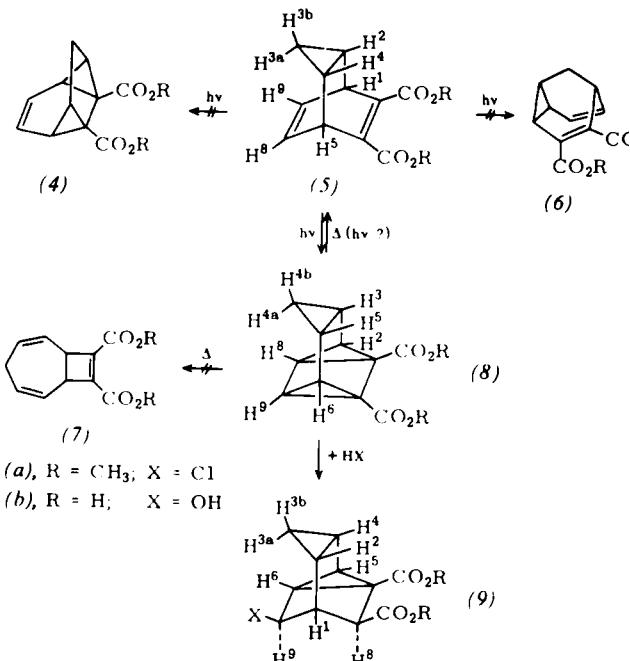
Wir haben erstmals das dem Tetracyclus (3) sehr nahe verwandte System (8a) isoliert.

(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-homo-barrelens“ (5a) [$\lambda_{\text{max}} (\text{Äther}) = 257 \text{ nm} (\epsilon = 2060; \epsilon_{280 \text{ nm}} = 800)$] 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 exo-Anordnung des Dreirings^[5] zur substituierten (angeregten) C=C-Doppelbindung nicht nachweisbar (NMR-Analyse) zum Zuge. Auch auf (6a), das vor allem bei Triplettssensibilisierung erwartete Produkt^[6], findet sich kein Hinweis.

Das Photoproduct (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 „verbetenen“^[7] Isomerisierung (8a) \rightarrow (5a) konkurrieren.



Während Cycloadditionen an das Bis-homo-cyclobutadien-system 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) ($\text{Fp} = 87$ 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