

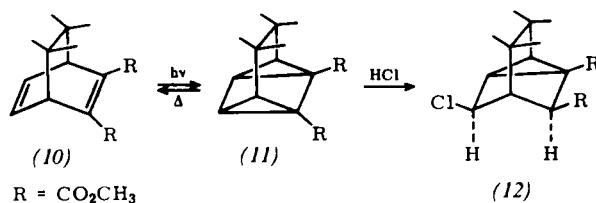
Tabelle 1. Chemische Verschiebungen (τ ; -10°C) und Kopplungskonstanten (J; Hz) der Verbindungen (5a), (8a) und (9a).

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	$J_{12} = 4,5–5, J_{14} < 1, J_{16} = 1,8, J_{18} = 5,1, J_{19} = 4,5, J_{23a} = 3,7, J_{23b} = 7,8, J_{24} = 8,0, J_{25} < 1, J_{3a3b} \sim 5, J_{3a4} = 3,7, J_{3b4} = 7,8, J_{45} = 3,5, J_{46} < 1, J_{46} = 8,0, J_{58} < 1, J_{59} < 1, J_{68} < 1, J_{69} = 3,0$

[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-dicarbonsäure-dimethylesters (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. Hostyněk, 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] Beispieleweise 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.

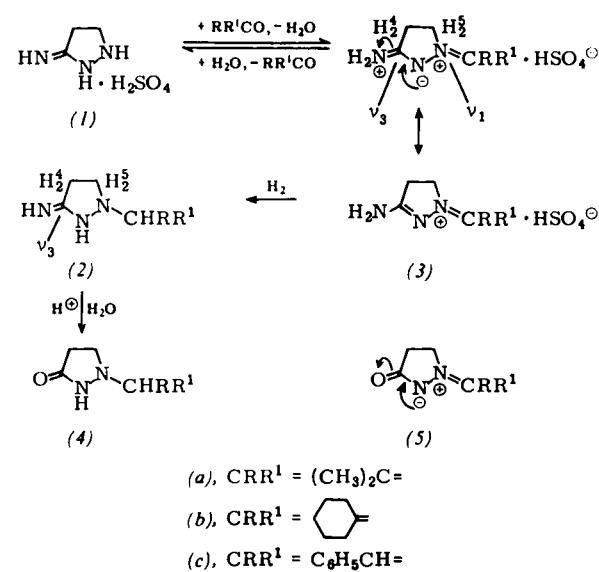
[10] Herrn Dr. U. Scheidegger, Varian AG, Zürich, danken wir für die Entkopplungsmessungen bei 100 MHz.

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

Salze von 1-Alkylden- und 1-Arylalkylden-3-imino-pyrazolidin-N,N-betainen, ein neuer Typ mesomeriestabilisierter 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 Azomethiniminen“ (5) [1, 2], in denen der elektronegativere Sauerstoff einen Teil der Ladung von N-2 übernimmt. Wir konnten jetzt „imino-stabilisierte Azomethinimine“ in Form ihrer Salze (3)



Verb.	Fp ($^\circ\text{C}$)	[b]	$^1\text{H-NMR}$		ν_3 ($\text{C}=\text{N}$)	ν_1 ($\text{C}=\text{N}$)	δ (NH_2)
			$\tau_{\text{H}-5}$ [a]	$\tau_{\text{H}-4}$ [a]			
(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 CH_2-N verbreitet. [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 AA'BB'-Systems; die Lage dieser Signale ist repräsentativ für τ_A und τ_B , da $\nu_A - \nu_B$ [25 Hz für (2b), 22 Hz für (2c)] ca. dreimal so groß ist wie $\nu_{\text{A'B}} - \nu_{\text{A'B'}}$. [h] In CHCl_3 ; nach H/D -Austausch mit D_2O : 1665 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 .

isolieren, in denen die Elektronegativität des Imino-N-Atoms durch die Salzbildung genügend erhöht ist.

Erhitzt man 1 mol des aus Hydrazin, Acrylnitril und Schwefelsäure leicht zugänglichen 3-Imino-pyrazolidins-H₂SO₄ (1) [3] mit 1 mol einer beliebigen Carbonylverbindung RR¹CO bis zur Lösung in Methanol, so kristallisiert beim Erkalten mit ca. 100 % Ausbeute die im allgemeinen farblosen Azomethinimin-Salze (3) aus, die aus Alkoholen umkristallisiert werden können. Wäßrige Lösungen von (3) spalten umgekehrt beim Erwärmen quantitativ RR¹CO ab.

Die katalytische Hydrierung von (3) (Suspension in Methanol, Adams-Pt, 20 °C, Normaldruck) liefert mit 100 % Ausbeute kristalline Salze 1-substituierter 3-Imino-pyrazolidine (2), aus denen (2) mit methanolischer NaOH freigesetzt wird [Ausbeute 92–96 %; identisch mit authentischem (2) [2,4]]. Salze von (2) erhält man auch, wenn man äquimolare Mischungen von (1) und RR¹CO in Wasser oder Methanol-Wasser katalytisch hydriert. Erhitzt man die wäßrigen Lösungen der Salze von (2), z.B. (2)-H₂SO₄, noch 3–4 Std., wobei man am besten ein weiteres mol H₂SO₄ zusetzt, so erhält man in Ausbeuten von 80–90 % bezogen auf (1), die 1-substituierten 3-Pyrazolidone (4), die mit authentischem (4) identisch sind. Die letztgenannten Reaktionen beweisen nicht nur die Stellung von CRR¹ in (3), sondern sind auch neue, sehr einfache und allgemeine Synthesen für Verbindungen des Typs (2) und (4).

Die NMR-Spektren der Azomethinimin-Salze (3) enthalten ein A₂X₂-System für die Protonen an C-4 und C-5, die NMR-Spektren der Imino-pyrazolidine (2) ein AA'BB'-System für diese Protonen. τ_{H-5} von (3) ist infolge der verminderten Abschirmung durch N⁺ im Vergleich zu τ_{H-5} von (2) nach niedrigerem Feld verschoben (s. Tabelle). Dasselbe beobachtet man bei (5) im Vergleich zu (4). Für (3a) findet man τ_{NH₂} = 2,05 bzw. τ_{HSO₄} = 1,40, für (3b) 2,07 bzw. 1,75. Die Stabilisierung der Ladung an N-2 ist in den IR-Spektren der Azomethinimin-Salze (3) erkennbar. Diese enthalten zwischen 1580 und 1690 cm⁻¹ drei intensive Banden, von denen eine, nämlich δ(NH₂), nach H/D-Austausch mit D₂O verschwindet. Von den beiden übrigen (s. Tabelle) ist ν₃(C=N) infolge Verminderung der C···N-Bindungsordnung im Vergleich zu ν₃(C=N) der Imino-pyrazolidine (2) um ca. 50 cm⁻¹ rotverschoben.

Eingegangen am 19. August 1968 [Z 867]

[*] Dr. H. Dorn und Dipl.-Chem. A. Otto

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
DDR-1199 Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee

[1] H. Dorn u. A. Otto, Angew. Chem. 80, 196 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 214 (1968); Z. Chem. 8, 217, 273 (1968).

[2] H. Dorn u. A. Otto, Chem. Ber. 101, 3287 (1968).

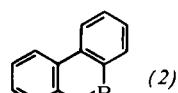
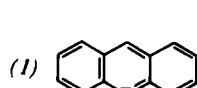
[3] H. Dorn u. A. Zubek, Z. Chem. 5, 457 (1965).

[4] H. Dorn, A. Zubek u. G. Hilgetag, Chem. Ber. 98, 3377 (1965).

10-Phenyldibenzo[b,e]phosphorin

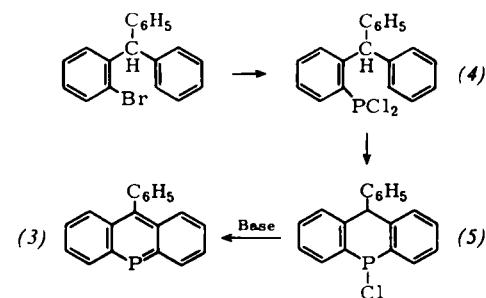
Von P. de Koe und F. Bickelhaupt [*]

Die tricyclischen heteroaromatischen Phosphorverbindungen (1) [1] und (2) [2] sind instabil, so daß ihr Auftreten in Lösung bisher nur indirekt, vor allem spektroskopisch, nachgewiesen werden konnte. Im Gegensatz hierzu sind die monocyclischen Phosphorinderivate recht stabile, isolierbare Verbindungen [3–5]. Eine der möglichen Ursachen für diesen Unterschied könnte die stabilisierende Wirkung der Substituenten sein, die bei allen bisher beschriebenen monocyclischen Phosphorinen in 2-, 4- und 6-Stellung anwesend sind.



Zur Untersuchung dieses Problems haben wir 10-Phenyldibenzo[b,e]phosphorin (3) dargestellt. (3) ist im Gegensatz zu unsubstituiertem Dibenzo[b,e]phosphorin (1) eine stabile, bei 160 °C/10⁻³ Torr sublimierende Verbindung, die mit Sauerstoff aber sehr viel schneller als die monocyclischen Phosphorine [6] reagiert.

Die Synthese von (3) wurde analog zu der von (1) [1] ausgeführt (alle Reaktionen unter Stickstoff): Die Grignardverbindung aus 30 g o-Bromtriphenylmethan in Tetrahydrofuran wurde zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung von 17,6 g Bis(diäthylamino)chlorphosphin in Tetrahydrofuran getropft. Danach wurde 16 Std. zum Sieden erhitzt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Cyclohexan extrahiert und der Extrakt mit HCl-Gas gesättigt. Anschließende Destillation im Vakuum lieferte 12,9 g (45 % Ausbeute) o-Benzhydrylphenyl-dichlorphosphin (4) [7], K_p = 161 °C/10⁻³ Torr, Fp = 76,5–79 °C. (4) gab bei zehnständigem Kochen mit einem geringen Überschuß Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff mit 41 % Ausbeute 5-Chlor-5,10-dihydro-10-phenyldibenzo[b,e]phosphorin (5) [7], K_p = 131 °C/10⁻³ Torr, Fp = 94–101 °C.



Zur HCl-Abspaltung wurden im Hochvakuumsystem 592 mg (5) in 40 ml Dimethylformamid mit 357 mg 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en versetzt. Nach Stehen über Nacht wurde die Lösung eingedampft und der Rückstand durch Lösen in Cyclohexan, Kristallisieren aus Toluol und Vakuumsublimation gereinigt. Man erhielt (3) als gelbe Kristalle, Fp = 173 bis 176 °C.

Die Struktur von (3) folgt aus der Elementaranalyse, dem Massenspektrum [8] (Molekülion bei m/e = 272, 100 %), dem ¹H-NMR-Spektrum [in CS₂ mit Tetramethylsilan als externem Standard: Multiplets bei δ = 7,7–8,5 (11 H) und 8,72–9,25 ppm (2 H, vermutlich an C-4 und C-6)] sowie aus dem UV-Spektrum (Abb. 1). Dieses gleicht weitgehend dem unsubstituierten Stammverbindung (1) und zeigt gegen-

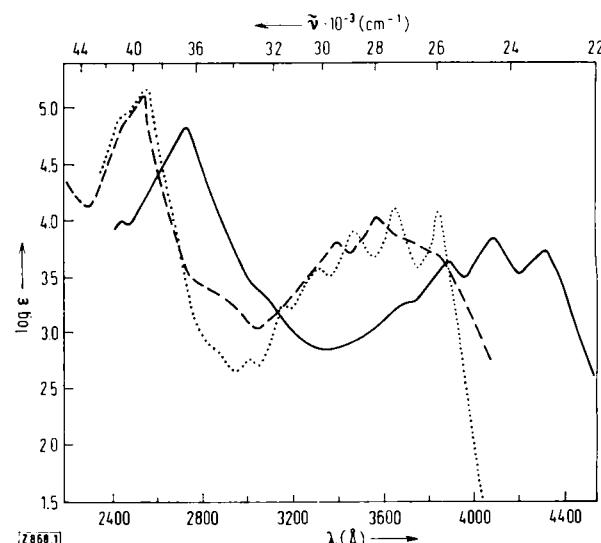


Abb. 1. UV-Spektren von 9-Phenylanthracen (in Äthanol) (.....) [9], 9-Phenylacridin (in Äthanol/Wasser, 20:80 v/v) (- - -) [10] und (3) (in Diäthyläther) (—).