

In den  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (externe Standards:  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , 85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) von (1) (vgl. [2]) tritt — entsprechend einem AMX-System — je ein Dublett eines Dubletts auf, im  $^1\text{H}$ -Spektrum erscheint zusätzlich ein Singulett-Signal für das OH-Proton.

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta_{\text{HP}} = -7.89$ ,  $\delta_{\text{HO}} = -14.2$  ppm;  $J_{\text{HP}} = 779$ ,  $J_{\text{HF}} = 113$  Hz.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -15.5$  ppm;  $J_{\text{FP}} = 1032$ ,  $J_{\text{FH}} = 115$  Hz.

$^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -2.97$  ppm;  $J_{\text{PH}} = 785$ ,  $J_{\text{PF}} = 1032$  Hz.

Die Spektren von (4) zeigen je ein Dublett von Triplets mit  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -14.6$  ppm;  $J_{\text{FP}} = 1030$ ,  $J_{\text{FD}} = 17.3$  Hz und  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = +2.1$  ppm;  $J_{\text{PD}} = 119$ ,  $J_{\text{PF}} = 1027$  Hz.

IR- und Raman-Spektren:

H[PHO <sub>2</sub> F] (1) Raman	D[PDO <sub>2</sub> F] (4) Raman	Li[PHO <sub>2</sub> F] (5) IR	Li[PDO <sub>2</sub> F] (6) IR
2510st (p)vPH	1828st (p)vPD	2462sst vPH	1747st vPD
1020st (p)PO	1040st (p)vPO	1247sst $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$	1241sst $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$
996st (p)HP	947m (p)vP-OD	1137sst $\nu_{\text{g}}\text{PO}_2$	1140sst $\nu_{\text{g}}\text{PO}_2$
952m (p)vP-OH	890st (p)vPF	1053st $\delta_{\text{HP}}$	855sst vPF
884sst (p)vPF	743st $\delta_{\text{DP}}$	1010sst $\delta_{\text{HP}}$	776st $\delta_{\text{DP}}$
524st	645s	857sst vPF	742st $\delta_{\text{DP}}$
427st	583s	565st	560st
412st	505st (p)	479st $\delta$	478st $\delta$
	408st	372st	381st

vPH hat in (1) eine bemerkenswert hohe Frequenz; PHOF<sub>2</sub> weist einen ähnlich hohen Wert von  $2503\text{ cm}^{-1}$  auf [2].

Arbeitsvorschrift:

Zu 27.5 g (0.2 mol)  $\text{PCl}_3$  in 30 ml wasserfreiem Äther wird unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 10.0 g 40-proz. HF (0.2 mol) in 80 ml Äther getropft. Die Trocknung des Äthers ist zur Kontrolle der Wassermenge notwendig. Nach Entfernen von Äther und HCl bei vermindertem Druck fraktioniert man das zurückbleibende Öl, ein Gemisch aus (1), (2) und (3) im Hochvakuum unterhalb  $50^\circ\text{C}$ : (1) kondensiert in einer Kühlfalle bei  $-23^\circ\text{C}$  ( $\text{CCl}_4$  fest/flüssig). Nach zweimal wiederholter Destillation unter gleichen Bedingungen, am einfachsten in hintereinandergeschalteten Fällen, beträgt die Ausbeute  $\approx 5\text{ g}$  (30 %).

Eingegangen am 26. Mai 1970 [Z 239]

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Falius  
Institut für Anorganische Chemie  
der Technischen Universität  
33 Braunschweig, Postfach (TU): 7050

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und durch Forschungsmittel des Landes Niedersachsen unterstützt.

[1] B. Blaser u. K.-H. Worms, Z. anorg. allg. Chem. 360, 117 (1968).

[2] L. F. Centofanti u. R. W. Parry, Inorg. Chem. 7, 1005 (1968).

[3] D. Heinz u. M. Röhner, Z. Chem. 9, 113 (1969).

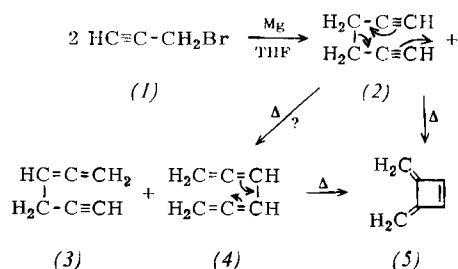
[4] H. Falius, D. Mootz u. H. Altenburg, Angew. Chem. 82, 443 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 459 (1970).

## 1,2,4,5-Hexatetraen (Biallenyl)

Von Henning Hopf[\*]

Bei der Reaktion von Propargylbromid (1) mit Magnesium in Tetrahydrofuran entstehen 1,5-Hexadiin (2), 1,2-Hexadien-5-in (3) und 1,2,4,5-Hexatetraen (Biallenyl) (4) [1]. Von diesen Produkten wurde bisher nur (2) genau charakterisiert.

Wir konnten jetzt beim Arbeiten nach der Vorschrift von Groizeleau-Miginlac [1d] 1,2,4,5-Hexatetraen (4) isolieren und thermisch zu 3,4-Dimethylen-cyclobuten (5) isomerisieren.



Das Gemisch der aus (1) erhaltenen  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Isomeren besteht nach dem Gaschromatogramm aus 60 % (2), 25 % (3) und 15 % (4). Präparativ an einer DBP-Säule bei  $30^\circ\text{C}$  und einer Carbowax-Säule bei  $60^\circ\text{C}$  rein abgetrenntes 1,2,4,5-Hexatetraen (4) ( $n_D^{20} = 1.5356$ ) kristallisiert bei  $-78^\circ\text{C}$  in Nadeln vom Fp =  $-36^\circ\text{C}$ . Es ist bei dieser Temperatur einige Stunden haltbar. Bei Raumtemperatur verfärbt es sich unter Abscheidung eines braungelben, polymeren Materials. Lösungen in Tetrahydrofuran, Diäthyläther oder Pentan sind bei  $-35^\circ\text{C}$  monatelang beständig.

Die Spektren zeigen die für Allene typischen Merkmale; NMR ( $\delta$ , ppm): 4.92 (4 H/m); 5.63 (2 H/m); IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1951 und  $851\text{ cm}^{-1}$  (keine Banden bei 3300 und  $2100\text{ cm}^{-1}$ ); UV (n-Hexan): Schulter bei 225 nm ( $\epsilon = 15000$ ); Massenspektrum: m/e = 78 (M), 63, 51, 39 [2].

1,2,4,5-Hexatetraen (4) ist als Zwischenstufe der thermischen Isomerisierung von 1,5-Hexadiin (2) zu 3,4-Dimethylen-cyclobuten vorgeschlagen worden [3–5]. Wir fanden, daß (4) bei der Pyrolyse ( $200 \pm 1^\circ\text{C}/35\text{–}65\text{ Torr}$ , 15 min) quantitativ in (5) übergeht. Das analoge Verhalten einiger substituierter 1,2,4,5-Hexatetraene ist bekannt [3, 6]. Das Gaschromatogramm des frischen Pyrolysats zeigt nur ein Signal. Retentionszeit und Massenspektrum stimmen mit denen von authentischem (5) überein [2].

Die Halbwertszeit für die Umwandlung von (4) in (5) bei  $151 \pm 1^\circ\text{C}$  beträgt ca. 10 min. Für die Isomerisierung von (2) zu (5) bei  $151^\circ\text{C}$  läßt sich mit den kinetischen Daten von Huntsman und Wristers [4] eine Halbwertszeit von 16 Tagen errechnen. Sofern diese Reaktion über (4) verläuft, ist demnach die nach Art einer Cope-Umlagerung formulierbare Umwandlung von (2) in (4) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Cyclisierung von (2) zu (5).

Eingegangen am 4. Juni 1970 [Z 236]

[\*] Dr. H. Hopf  
Institut für Organische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe I, Postfach 6380

[1] a) M. Gaudemar, Ann. Chimie 13, 1, 161 (1956); b) L. Miginlac, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 247, 2156 (1958); c) L. Groizeleau-Miginlac, ibid. 248, 1190 (1959); d) Ann. Chimie 13, 6, 1071 (1961).

[2] Wir danken Dr. U. I. Záhorzky für die Aufnahme der Massenspektren.

[3] L. Skattebøl u. S. Solomon, J. Amer. chem. Soc. 87, 4506 (1965).

[4] W. D. Huntsman u. H. J. Wristers, J. Amer. chem. Soc. 89, 342 (1967).

[5] B. A. W. Coller, M. L. Heffernan u. A. J. Jones, Austral. J. Chem. 21, 1807 (1968).

[6] F. Toda, H. Ishihara u. K. Akagi, Tetrahedron Letters 1969, 2531.