

In den ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren (externe Standards: $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, CF_3COOH , 85-proz. H_3PO_4) von (1) (vgl. [2]) tritt — entsprechend einem AMX-System — je ein Dublett eines Doublets auf, im ^1H -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; $J_{\text{HP}} = 779$, $J_{\text{HF}} \approx 113$ 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_2F] (1) Raman	D[PDO_2F] (4) Raman	Li[PHO_2F] (5) IR	Li[PDO_2F] (6) IR
2510 st (p)vPH	1828 st (p)vPD	2462 ss vPH	1747 st vPD
{ 1020 st vPO	1040 st (p)vPO	1247 ss v _{as} PO ₂	1241 ss v _{as} PO ₂
996 st δ HP	947 m (p)vP-OD	1137 ss v _{as} PO ₂	1140 ss v _{as} PO ₂
952 m (p)vP-OH	890 st (p)vPF	1053 st δ HP	855 ss vPF
884 ss (p)vPF	743 st δ DP	1010 ss δ HP	776 st δ DP
524 st	645 s	857 ss vPF	742 st δ DP
{ 427 st	583 s	565 st	560 st
412 st	505 st (p)	479 st δ	478 st δ
	408 st	372 st	381 st

vPH hat in (1) eine bemerkenswert hohe Frequenz; PHOF_2 weist einen ähnlich hohen Wert von 2503 cm^{-1} auf [2].

Arbeitsvorschrift:

Zu 27.5 g (0.2 mol) PCl_3 in 30 ml wasserfreiem Äther wird unter Röhren 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 verminderter Druck fraktioniert man das zurückbleibende Öl, ein Gemisch aus (1), (2) und (3) im Hochvakuum unterhalb 50°C ; (1) kondensiert in einer Kühlzelle bei -23°C (CCl_4 fest/flüssig). Nach zweimal wiederholter Destillation unter gleichen Bedingungen, am einfachsten in hintereinandergeschalteten Fällen, beträgt die Ausbeute ≈ 5 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).

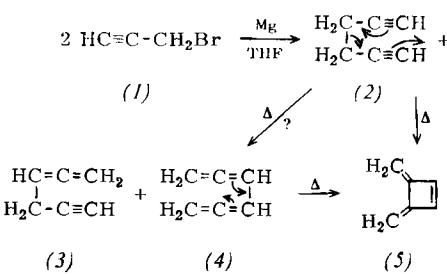
[4] H. Falius, D. Mootz u. H. Altenburg, Angew. Chem. 82, 443 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 459 (1970).

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-Miginac [1d] 1,2,4,5-Hexatetraen (4) isolieren und thermisch zu 3,4-Dimethylenecyclobuten (5) isomerisieren.



Das Gemisch der aus (1) erhaltenen C_6H_6 -Isomeren besteht nach dem Gaschromatogramm aus 60 % (2), 25 % (3) und 15 % (4). Präparativ an einer DBP-Säule bei 30°C und einer Carbowax-Säule bei 60°C rein abgetrenntes 1,2,4,5-Hexatetraen (4) ($n_D^{20} = 1.5356$) kristallisiert bei -78°C in Nadeln vom $F_p = -36^\circ\text{C}$. 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°C monatelang beständig.

Die Spektren zeigen die für Allene typischen Merkmale; NMR (δ , ppm): 4.92 (4 H/m); 5.63 (2 H/m); IR (CCl_4): 1951 und 851 cm^{-1} (keine Banden bei 3300 und 2100 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-Hexadien (2) zu 3,4-Dimethylenecyclobuten vorgeschlagen worden [3–5]. Wir fanden, daß (4) bei der Pyrolyse ($200 \pm 1^\circ\text{C}/35\text{--}65$ 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°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 1, Postfach 6380

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

[2] Wir danken Dr. U. I. Záhorszky 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.