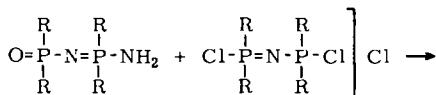


Zur gezielten Darstellung von (3), X = Cl, setzt man zweckmäßig das Amid der Tetraphenyl-imidodiphosphinsäure mit deren Trichlorid um:



Äquimolare Mengen der Komponenten reagieren in siedendem Tetrachloräthan in etwa 8 Std. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein pastoser Rückstand, der mit siedendem Benzol extrahiert wird. Dabei kristallisiert das Produkt aus und kann aus Nitromethan umkristallisiert werden; Ausbeute ca. 50%.

Die NMR-Signale von (3) (Tabelle) sind den beiden Ringhälften aufgrund des $\delta^{31}\text{P}$ -Vergleichs

Y =	S	O	NO_2
mit Y = $\text{R}_2\text{P}-\text{N}=\text{R}_2\text{P}-\text{Y}^\ominus$	-35.6 ^[4]	-12.7 ^[5]	-11.5 (3), P^4+P^6
und Y = $\text{R}-\text{P}(\text{O}-\text{R})_2\text{P}=\text{Y}$	-79.3 ^[6]	-33.1 ^[7]	-25.7 (3), P^2+P^8

zugeordnet. Für (2) stützt sich die Zuordnung auf die erwartungsgemäß relativ geringe und mit der Methylierung weiter abnehmende Abschirmung des aminosubstituierten P^2 und deren für PNP-Systeme charakteristische Konkurrenz^[4] mit der P^4 -Abschirmung.

Eingegangen am 26. Oktober 1970 [Z 311a]

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. K. Stoll
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 39. Mitteilung über Phosphazene. – 38. Mitteilung: A. Schmidpeter u. W. Zeiß, Chem. Ber., im Druck.

[2] K. L. Paciorek, Inorg. Chem. 3, 96 (1964).

[3] (1). n = 0, ergibt mit AgSbF_6 hingegen nur kovalentes $\text{F}-\text{R}_2\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{SbF}_6^-$; E. Lindner u. K. M. Matejcek, Z. Anorg. Allg. Chem. 376, 28 (1970).

[4] A. Schmidpeter, H. Brecht u. H. Groeger, Chem. Ber. 100, 3063 (1967).

[5] H. Brecht, Dissertation, Universität München 1968.

[6] L. Maier, Helv. Chim. Acta 47, 1448 (1964).

[7] K. Moedritzer, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4381 (1961).

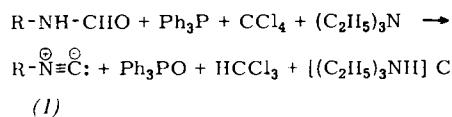
[8] A. Schmidpeter u. R. Böhm, vgl. Angew. Chem. 77, 1038 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 990 (1965).

Neues Verfahren zur Darstellung von Isocyaniden^{[1][**]}

Von Rolf Appel, Roland Kleinstück und Klaus-Dieter Ziehn^[*]

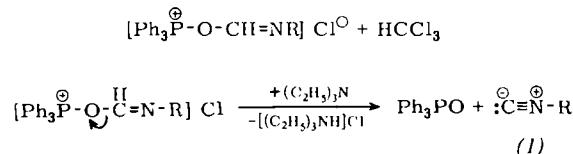
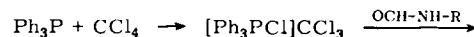
Isocyanide können bekanntlich aus monosubstituierten Formamiden durch Wasserabspaltung gewonnen werden. Als Dehydratisierungsmittel hat sich dabei nach Ugi und Meyer^[2] Phosphoroxidtrichlorid besonders bewährt. Es reagiert in Gegenwart von Pyridin oder Kalium-tert.-butanolat rasch und in zum Teil guter Ausbeute (25 bis 95%).

Bei unseren Untersuchungen über das Dreikomponentensystem Phosphan/CCl₄/Ammoniak-Derivate fanden wir jetzt, daß bei der gemeinsamen Einwirkung von Triphenylphosphan, CCl₄ und Triäthylamin auf monosubstituierte aliphatische und aromatische Formamide sehr glatt Isocyanide (1) gebildet werden:



Die Ausbeute an Isocyanid beträgt rund 90%, wenn ein 20-proz. Überschuß an Triphenylphosphan angewendet wird.

Die Wasserabspaltung verläuft stufenweise. Primär entsteht ein Addukt aus dem Phosphan und CCl₄, das – wie bei der entsprechenden Nitrolyse aus Säureamiden^[3] und der Carbodiimidsynthese aus Harnstoffen^[4] – das Formamid am Sauerstoff phosphoryliert. Gleichzeitig wird Chloroform und anschließend HCl abgespalten.



Versuche mit am Stickstoff deuterierten Formamiden zeigten, daß das Proton des Chloroforms ausschließlich der N-H-Bindung entstammt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Äquimolare Mengen monosubstituiertes Formamid, Tetrachlorkohlenstoff, Triäthylamin und Triphenylphosphan (20-proz. Überschuß) werden in 1,2-Dichloräthan, Dichlormethan oder Chloroform gelöst (0.1 mol in 100 ml Lösungsmittel) und 2.5 Stunden auf 60 °C erwärmt. Man destilliert das Lösungsmittel bei schwach verminderter Druck ab und extrahiert den Rückstand fünfmal mit Petroläther. Nach Abdestillieren des Petroläthers wird der Rückstand fraktioniert.

(1)	R	Lösungsmittel	Kp/°C/Torr	Ausb. (%)	Petroläther (Kp, °C)
(a)	n-C ₄ H ₉	CH ₂ Cl ₂	119/760	90	35–50
(b)	C ₆ H ₅	CICH ₂ CH ₂ Cl	54/12	91	60–95
(c)	C ₆ H ₅ -CH ₃	HCCl ₃	90–92/10	89	60–95

Eingegangen am 9. Dezember 1970 [Z 321]

[*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. R. Kleinstück und Dipl.-Chem. K.-D. Ziehn
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] Untersuchungen über die gemeinsame Einwirkung von Ammoniak-Derivaten und Tetrachlorkohlenstoff auf Phosphine, III. Mitteilung. – II. Mitteilung: [3].

[2] I. Ugi u. R. Meyer, Chem. Ber. 93, 239 (1960).

[3] R. Appel, R. Kleinstück u. K.-D. Ziehn, Chem. Ber., im Druck.

[4] R. Appel, R. Kleinstück u. K.-D. Ziehn, Chem. Ber., im Druck.

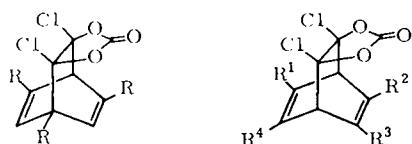
Photochemische (2 π +6 π)-Cycloadditionen. Neuartige 1,4-Cycloaddition unter Bildung des Bicyclo[2.2.2]octadien-Systems

Von Gerhard Hesse und Peter Lechtken^[*]

Beim Bestrahlen mit einer Hg-Hochdrucklampe^[1] addiert sich Dichlorvinylcarbonat^[2] an aromatische Verbindungen, wenn man mit Duranglas als Filter arbeitet. Elementaranalyse und Massenspektrum beweisen das Vorliegen eines 1:1-Adduktes. Beim Addukt mit Benzol erhält man die Molekül-Massenlinie bei m/e = 232 (Cl = 35) mit dem für eine Dichlorverbindung typischen Aufspaltungsmuster. NMR- und UV-Spektrum zeigen, daß die Addition in 1,4-Stellung stattgefunden haben muß.

[*] Prof. Dr. G. Hesse und Dipl.-Chem. P. Lechtken
Institut für Organische Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

Diese 1,4-Addition fügt sich ein in die Reihe der bisher aufgefundenen 1,2- und 1,3-Cycloadditionen^[3-5]. Einziges bislang angegebenes Beispiel einer photochemischen Cycloaddition in 1,4-Stellung ist die Umsetzung von Butadien mit Benzol zum Bicyclo[4.2.2]decatrien-Derivat^[6], allerdings mit geringer Ausbeute.



- (1a), R = H
- (1b), R = CH₃
- (2a), R¹ = R² = H; R³ = R⁴ = CH₃
- (2b), R¹ = R² = R³ = R⁴ = CH₃
- (2c), R¹ = R² = H; R³ = R⁴ = OCH₃

Verb.	rel. RG [a]	Quantenausbeute abs. [b]	Fp (°C)	Ausbeute (%) [c]
(1a)	1.00	0.007	1.00	11
(1b)	5.57	0.036	5.15	50
(2a)	1.89	0.011	1.57	44
(2b)	12.33	0.087	12.40	63
(2c)	5.25	0.038	5.43	42

[a] Reaktionsgeschwindigkeit.

[b] Angaben über die Strahlungsleistung der TQ 150 in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Brenndauer wurden vom Hersteller übernommen. Die Quantenausbeute gilt für die ersten 100 min Bestrahlungsdauer.

[c] Analysenreines Produkt, bez. auf Dichlorvinylencarbonat.

Die von uns durchgeführte 1,4-Addition gelingt in relativ guter Ausbeute bei direkter Bestrahlung etwa 10-proz. Lösungen von Dichlorvinylencarbonat in aromatischen Verbindungen, läßt sich aber mit Aceton oder Acetophenon um den Faktor 40 beschleunigen. Eine thermische Addition an den Kohlenwasserstoff trat selbst bei 48-stündigem Erhitzen auf 150 °C nicht ein.

Als Beispiel sei der Strukturbeweis für (1b) angegeben. NMR: τ = 4.40 (2 Vinyl-H/M); 6.28 (1 Brückenkopf-H/T); 8.09, 8.11 (2 vinyl-CH₃/D); 8.37 (1 Brückenkopf-CH₃/S). UV: λ_{max} = 208 nm (ε = 1950). Diese Absorption läßt eindeutig auf ein Bicyclo[2.2.2]octadien-System schließen, denn 1,3-Cyclohexadien absorbiert bei 258 nm (ε = 1600)^[7], während für 1,3-Additionsverbindungen Werte bei 220 nm (ε = 3000) gefunden wurden^[4]. Das analoge Norbornadien hingegen absorbiert bei 205 nm (ε = 2100)^[8]. IR: Die Lage der Carbonylschwingung bei 1835 cm⁻¹ zeigt an, daß das cyclische Carbonat noch unverändert ist.

2,6-Dichlor-7,9,10-trimethyl-3,5-dioxatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undeca-8,10-dien-4-on (1b)

8 g Dichlorvinylencarbonat (51.6 mmol) werden unter N₂ in 80 ml wasserfreiem Mesitylen und 10 ml UV-reinem Aceton gelöst und 65 Std. durch ein Duran-Filter bestrahlt. Nach dem Ab-

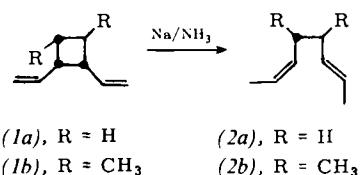
zischen von Aceton und überschüssigem Mesitylen erhält man ein zähles Öl, das bei 80–100 °C/0.5 Torr sublimiert wird. Die so erhaltenen Kristalle werden auf einem Tonteller abgepreßt und aus Petroläther umkristallisiert. Ausbeute 7.0 g (50%), Fp = 90 °C, analysenrein.

Eingegangen am 14. Dezember 1970 [Z 322]

Stereoelektronisch kontrollierte reduktive Ringöffnung von cis-1,2-Divinylcyclobutanen

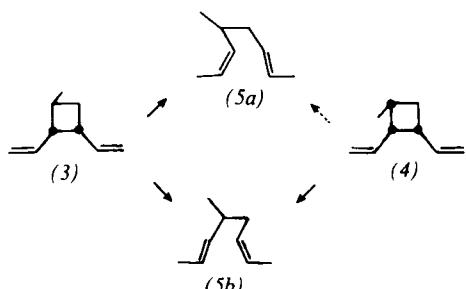
Von Hansjörg Hey^[1]

Das katalytisch leicht zugängliche cis-1,2-Divinylcyclobutan (1a)^[1] läßt sich mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak unter Ringöffnung zu cis-, trans-2,6-Octadien (2a) mit 69% Ausbeute reduzieren. Das trans,trans-Isomere entsteht nur zu 5.7% und das cis,cis-Isomere zu 4.6%.



Reduziert man unter gleichen Bedingungen das Dimethyldivinylcyclobutan (1b)^[2], so bildet sich 4,5-Dimethyl-cis,trans-2,6-octadien (2b) mit einer Ausbeute von 72%.

Die Reduktion der beiden isomeren 3-Methyl-cis-1,2-divinylcyclobutane (3) und (4)^[3] verläuft aus sterischen Gründen unterschiedlich. Aus der trans-3-Methylverbindung (3) entstehen die beiden möglichen Methyoletadiene (5a) und (5b) etwa im Verhältnis 1:1 zusammen mit einer Ausbeute von 73%. Aus (4) jedoch bilden sich (5a) und (5b) im Verhältnis 1:4 mit 81% Ausbeute. Die Strukturen von (2a) und (2b) könnten anhand der IR- und ¹H-NMR-Spektren zugeordnet werden. Bei (5a) und (5b) wurden die Strukturen aufgrund der Spektren und des Retentionsverhaltens bestimmt. Die Retentionszeiten sind charakteristisch für allylsubstituierte trans- bzw. cis-2-Alkene^[4].



Die Reduktion der Divinylcyclobutane verläuft vermutlich im ersten Schritt über Radikal-anionen, deren Radikalteil im nächsten Schritt ebenfalls zum Anion wird; dabei werden die viergliedrigen Ringe zwischen C-1 und C-2 geöffnet (vgl.^[5]). Die Divinylcyclobutane liefern Allylanionen, die dann so protoniert werden, daß thermodynamisch günstige Verbindungen mit disubstituierten Doppelbindungen entstehen.

Die überraschend hohe Stereospezifität der Reaktion läßt sich zwangslässig erklären, wenn man den Vorgang als stereoelektronisch kontrollierten Prozess betrachtet, bei dem sich durch konrotatorische Ringöffnung zwei Anionen mit einer cis- und einer trans-Allylgruppierung bilden. Abbildung 1 zeigt hierfür ein Korrelationsdiagramm.

Insgesamt sind vier Molekülorbitale des cis-1,2-Divinylcyclobutans an der Umlagerung beteiligt. Die Symmetrieeigenschaften der Molekülorbitale bezüglich einer zweizähligen Symmetrieachse C₂ sind im Diagramm eingetragen. C₂ verläuft

[1] TQ 150, Original Hanau, Quarzlampen GmbH, Hanau.

[2] H.-D. Scharf, W. Drosté u. R. Liebig, Angew. Chem. 80, 194 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 215 (1968).

[3] H. J. F. Angus u. D. Bryce-Smith, Proc. Chem. Soc. 1959, 326.

[4] K. E. Wilzbach u. L. Kaplan, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2066 (1966).

[5] D. Bryce-Smith, A. Gilbert u. B. H. Orger, Chem. Commun. 1966, 512.

[6] K. Kraft u. G. Koltzenburg, Tetrahedron Lett. 1967, 4357.

[7] H. Böhme u. G. Peters, Z. Naturforsch. 12b, 5 (1957).

[8] C. F. Wilcox jr., S. Winstein u. W. G. McMillan, J. Amer. Chem. Soc. 82, 5450 (1960).