

Bindung vor allem von den sterischen Eigenschaften der Lösungsmittel in bezug auf ihre Fähigkeit zur Inversion bestimmt wird.

Wie ebenfalls aus Tabelle 1 hervorgeht, nimmt die Stabilität der Verbindungen (1) in der Reihenfolge $X = \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$ zu. Dies ist im Einklang mit der unterschiedlichen Donorkraft der Halogenatome^[7, 8].

Eine analoge, wenn auch geringere Stabilisierung in Gegenwart polarer Lösungsmittel wurde auch bei (2) gefunden (Tabelle 1). Dies bedeutet zweifellos, daß sich auch Dichlorcarben nicht über das Anion (Cl_3C^-) bildet, sondern durch konzertierte α -Eliminierung von LiCl aus dem Komplex von (2) mit Äthern oder Aminen hervorheht^[10].

Es sei darauf hingewiesen, daß die Zersetzungstemperaturen von (2) in Triäthylamin und in acyclischen Äthern übereinstimmen. Dies mag als weiterer Beweis für den vorgeschlagenen Reaktionsverlauf dienen, da nach Lewis und Brown^[9] Komplexe von Alkylolithiumverbindungen mit Dialkyläthern und den entsprechenden Trialkylaminen gleich beständig sind.

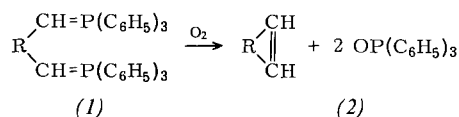
Eingegangen am 28. Februar 1972 [Z 610]

Bildung makrocyclischer Polyolefine bei der Autoxidation bifunktioneller Alkylphosphorane

Von Hans Jürgen Bestmann und Hans Pfüller^[*]

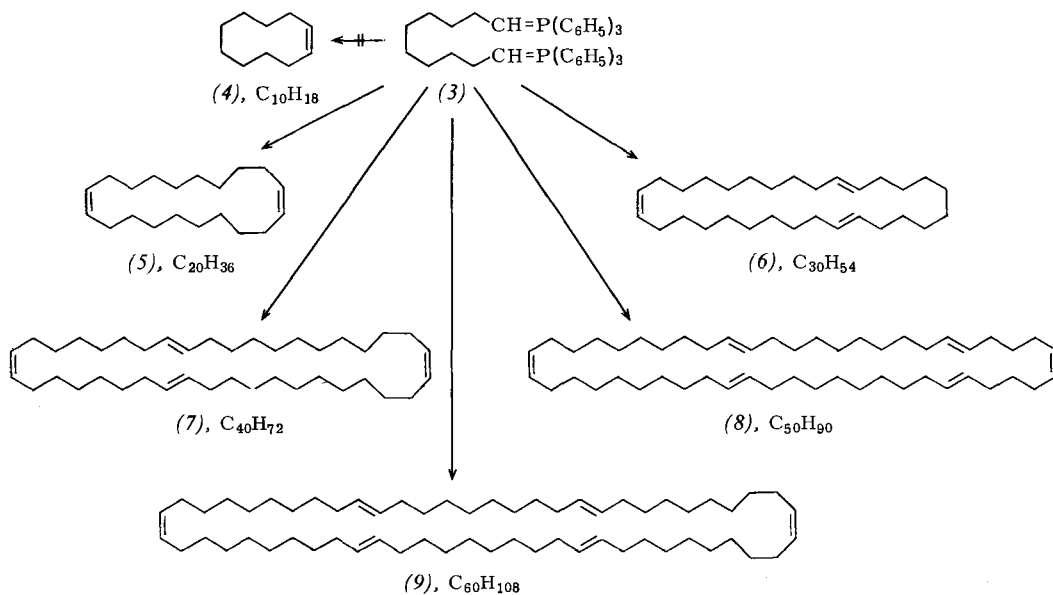
Herrn Professor Georg Wittig zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Autoxidation von Alkylphosphoranen (Yliden) der Struktur $\text{R}-\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ liefert Olefine $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ ^[1] und Triphenylphosphanoxid. Bei Verwendung bifunktioneller Alkylphosphorane (Bisylide) (1) erhält man Cycloolefine (2)^[2, 3]. (1), $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-$,



reagiert unter cyclisierender Dimerisierung zum 1,5-Cycloocta-dien^[2]. Unsere weiteren Untersuchungen haben folgendes ergeben:

Läßt die Struktur des Ausgangs-bisylids vom Typ (1) bei der Autoxidation einen intramolekularen Ringschluß zu



[1] O. M. Nefedov u. A. I. Dyachenko, Doklady Akad. Nauk SSSR 198, 593 (1971).

[2] O. M. Nefedov, A. I. Dyachenko u. A. Ya. Shteinshneider, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1971, 1845.

[3] O. M. Nefedov, A. I. Dyachenko u. A. Ya. Shteinshneider: V. International Conference on Organometallic Chemistry, Abstracts. Moskau 1971, Bd. 1, S. 598.

[4] G. Köbrich, Angew. Chem. 79, 15 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 41 (1967).

[5] G. Köbrich, H. Büttner u. E. Wagner, Angew. Chem. 82, 177 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 169 (1970).

[6] Auf 10–20°C unterhalb der Zersetzungstemperatur erwärmte Reaktionsmischungen mit (1) oder (2) ergeben mit CO_2 nach Ansäuern 80–100% *o*- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ bzw. Cl_3CCOOH , mit Alkoholen 85–100% XC_6H_5 bzw. Cl_3CH .

[7] R. W. Hoffmann: Dehydrobenzene and Cycloalkynes. Academic Press, New York 1967, S. 9ff., 43ff.

[8] H. Gilman u. R. D. Gorsich, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2217 (1956).

[9] H. L. Lewis u. T. L. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4664 (1970).

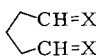

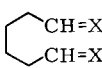

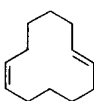
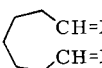

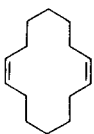
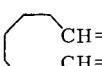


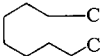

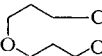

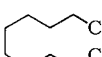

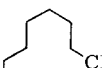




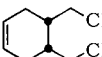


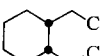

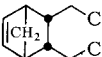

[10] Nach EHT-Berechnungen des Cl_3CLi -Moleküls entspricht die Elektronenverschiebung von Cl nach Li dem Übergang des Moleküls aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand.

einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring zu, so bildet sich dieser überwiegend oder ausschließlich. Aus einer Verbindung wie (3) entsteht dagegen kein mittlerer Ring wie (4), sondern man erhält durch Dimerisierung, Trimerisierung etc. makrocyclische Polyolefine wie (5)–(9). Weitere Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Für alle angeführten reinen Mono-, Di- und Trimeren der Tabelle liegen korrekte Analysendaten, NMR- und Massenspektren vor. Die Bildung der weiteren Cyclooligomeren, bei denen in einigen Fällen lediglich die Abtrennung des trimeren Produktes gelang, gibt sich neben C,H-Analyse und NMR-Spektrum eindeutig im Feldionen-Massenspektrum zu erkennen. Hier ergeben die Molekülionen die stärksten Massenspektrenlinien, z. B. (6), $M^+ = 414$, (7), $M^+ = 552$, (8), $M^+ = 690$, (9), $M^+ = 828$. Nach der Hydrierung treten entsprechend schwerere Molekülionen auf.

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dr. H. Pfüller
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
8520 Erlangen, Henkestraße 42

Tabelle 1. Autoxidation von Bisyliden. Die Bisylide wurden aus den Phosphoniumbromiden in Dimethylsulfoxid mit dem Dimethylsulfonat-Ion [4] als Base dargestellt [5].

Nr.	Ylid $X = P(C_6H_5)_3$	Monomeres	Ausb. [%] Kp [°C/Torr]	Dimeres	Ausb. [%] Kp [°C/Torr]	Cyclooligomere Ausb. [%] Kp [°C/Torr]	Ges.- Ausb. [%]
1			62 [a]	—	—	—	—
2			22 [a]		2.7 (51/0.4)	$C_{18}H_{30}$ (4.1; 112/0.4); $C_{24}H_{40}$; $C_{30}H_{50}$; $C_{36}H_{60}$	6
3			22 [a]		1.5 48/0.001	$C_{21}H_{36}$ (2.7; 116/0.001) 2.7 $C_{28}H_{48}$	2.7
4			2.3 [b]		12 (89/0.05)	$C_{24}H_{42}$ (5.5; 130/0.05) $C_{32}H_{56}$; $C_{40}H_{70}$ $C_{48}H_{84}$	11
5		—	—		5.0 (122/0.3)	$C_{27}H_{48}$	1.5
6		—	—		11 (102/0.1)	$C_{24}H_{42}O_3$; $C_{32}H_{56}O_4$	12
7	 (3)	—	—	 (5)	14 (Fp = 30–31 °C)	$C_{30}H_{54}$ (6); $C_{40}H_{72}$ (7); $C_{50}H_{90}$ (8); $C_{60}H_{108}$ (9)	17
8			1.2 [b]		8.0 Fp = 54–55 °C	$C_{36}H_{66}$; $C_{48}H_{88}$	3
9			53 54/14	—	—	—	—
10		 [c]	30 68/14		3.2 143/0.02	$C_{30}H_{42}$; $C_{40}H_{56}$	1.6
11			26 68/14	?	—	—	—
12			32 77/14	—	—	—	—

[a] Ausbeuten wurden über das Dibromid bestimmt.

[b] Gaschromatographisch identifiziert.

[c] NMR, 20 °C: $\tau = 8$ ppm (nichtolefinische Protonen); –75 bis –100 °C: Aufspaltung in ein Multiplett wegen verlangsamter Konformationsänderung.

In den Beispielen 4, 6 und 7 wurde für das Dimere der Anteil des *cis,cis*-Isomeren (Silbernitratkomplex) bestimmt. Dabei zeigte sich, daß diese Isomeren bevorzugt gebildet werden. (*cis,cis*-1,9-Cyclohexa-decadien $\cdot 2AgNO_3$, Fp = 142–143 °C, 78%; *cis,cis*-1,10-Dioxa-5,14-cyclooctadeca-dien $\cdot 2AgNO_3$, Fp = 153 °C, 62%; *cis,cis*-1,11-Cycloeicosadien $\cdot 2AgNO_3$, Fp = 135–136 °C (Fp = 136–137 °C^[6]), 78%.

Alle bifunktionellen Alkylphosphorane sind mit Ausnahme des in Nr. 5 der Tabelle verwendeten (niedrige Ausbeute) in Dimethylsulfoxid schwer löslich. Wir nehmen daher an, daß die Bildung makrocyclischer Ringe bei der Autoxidation der Bisylide mit einer intermolekularen Wittig-Reaktion (nach ^[11]) unter Ausbildung einer *cis*-Doppel-

bindung beginnt. Anschließend kann entweder eine intramolekulare Reaktion stattfinden oder die Kette durch weitere intermolekulare C=C-Verknüpfungen wachsen, bevor ein Ringschluß zu den Cyclooligomeren erfolgt.

1,11-Cycloeicosadien (5) und Oligomere (6)–(9)

Aus 49.5 g (0.06 mol) 1,10-Decamethylen-bis(triphenylphosphonium-bromid) stellt man nach der Dimethylsulfonatmethode^[4] eine Suspension des korrespondierenden Bisylids in Dimethylsulfoxid her, durch die man in der früher beschriebenen Apparatur^[11] unter Eiskühlung und magnetischem Rühren solange Sauerstoff leitet, bis sich der Ylidniederschlag aufgelöst hat und eine braune Lösung zurück-

bleibt (Oxidationsdauer: 3 Std.; Sauerstoffaufnahme: 1140 ml=85%). Die Reaktionslösung bleibt über Nacht stehen. Danach extrahiert man mit Petroläther, wäscht die vereinigten Auszüge zweimal mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Filtrieren vertreibt man das Lösungsmittel, kocht den Rückstand mit 3–4 ml Methyljodid kurz unter Rückfluß und versetzt mit 200 ml Petroläther, wodurch das mitextrahierte Triphenylphosphan als Methyltriphenylphosphoniumjodid ausfällt. Das Filtrat wird eingengt und zur Entfernung des Triphenylphosphanoxids auf eine Aluminiumoxidsäule gegossen und mit Cyclohexan eluiert (Säulenlänge: 20 cm, Durchmesser: 1.5 cm, Al₂O₃ neutral nach Woelm, Aktivitätsstufe II). Das Kohlenwasserstoffgemisch fällt nach dem Verdampfen des Cyclohexans als farblos Kristallbrei an. (5) destilliert bei 123–124°C/0.15 Torr, Ausbeute 1.1 g=13.7%. Den Rückstand destilliert man im rotierenden Kugelrohr bei 180 bis 240°C/0.001 Torr; man erhält 1.4 g=17% (6), (7), (8) und (9).

Eingegangen am 16. März 1972 [Z 620]

[1] H. J. Bestmann u. O. Kratzer, Chem. Ber. 96, 1899 (1963).

[2] H. J. Bestmann, H. Häberlein u. O. Kratzer, Angew. Chem. 76, 226 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 226 (1964).

[3] H. J. Bestmann, H. Häberlein, H. Wagner u. O. Kratzer, Chem. Ber. 99, 2849 (1966).

[4] E. I. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. Chem. Soc. 84, 866 (1962).

[5] Bei den in [2] angeführten Beispielen wurden die Bisylide entweder nach der Natriumamid- oder der Organolithium-Methode dargestellt; vgl. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 583 (1967).

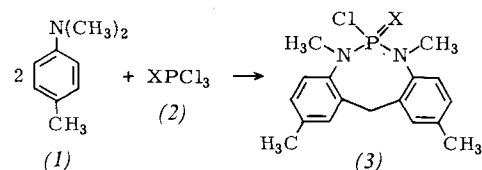
[6] J. Dale, A. J. Hubert u. G. S. D. King, J. Chem. Soc. 1963, 73, 13.

Struktur und Bildungsweise eines neuen phosphorhaltigen Heterocyclus; Länge der P—Cl-Bindung und ³⁵Cl-NQR-Frequenz^[**]

Von T.S. Cameron, C. Y. Cheng, T. Demir, K. D. Howlett, R. Keat, A. L. Porte, C. K. Prout und R. A. Shaw^[*]

Herrn Professor G. Wittig zum 75. Geburtstag gewidmet

Wir berichteten bereits über eine ungewöhnliche Reaktion zwischen *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin (1) und Phosphoroxidtrichlorid (2a), die den neuartigen Heterocyclus (3a) er-



a, X = O

b, X = S

[*] Dr. T. S. Cameron, K. D. Howlett und Dr. C. K. Prout
Chemical Crystallography Laboratory
South Parks Road, Oxford (England)

Dr. C. Y. Cheng, T. Demir und Prof. Dr. R. A. Shaw
Department of Chemistry, Birkbeck College
Malet Street, London WC1E 7HX (England)

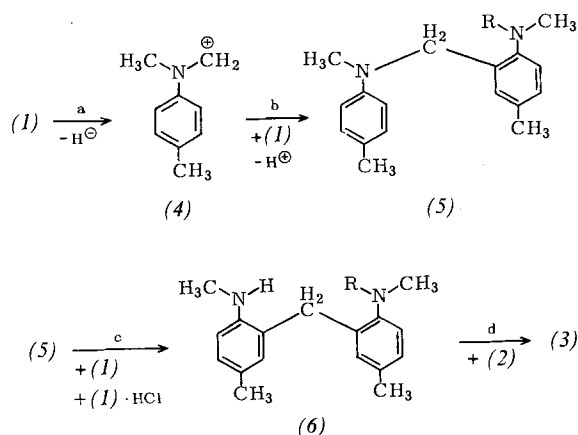
Dr. R. Keat und Dr. A. L. Porte
Department of Chemistry,
The University, Glasgow W.2. (Schottland)

[**] Wir danken den folgenden Institutionen für finanzielle Unterstützung: dem S. R. C. (für T. S. C. und K. D. H.), dem Henry-Lester-Trust (für C. Y. C.) und dem Türkischen Forschungsrat (für T. D.).

gab (Fp=172°C, Ausb. 6%)^[1]. Die vorläufige Röntgen-Strukturanalyse^[1] konnte inzwischen verfeinert werden^[2].

Wir fanden jetzt, daß mit Phosphorsulfidtrichlorid (2b) das Schwefel-Analogon von (3a) entsteht, 6-Chlor-2,5,7,10-tetramethyl-6-thioxo-6,7-dihydro-5*H*, 12*H*-dibenzo-[*d,g*]-[1,3,2λ⁵]diazaphosphocin (3b) (Fp=209–210°C, Ausb. 6%).

Für die Bildung von (3) schlagen wir eine vierstufige Reaktionsfolge vor. Der postulierte Schritt a ist für diese Reaktion noch nicht gesichert, doch tritt das Elektrophil (4) im System *N*-Methyl-*p*-toluidin/Formaldehyd/H⁺ auf. Die Verbindungen (3) bilden sich wahrscheinlich über Zwischenstufen (5) und (6) mit R=CH₃. Wir konnten jetzt die Schritte c und d unter den angegebenen Bedingungen mit den Verbindungen (5) und (6), R=H, nachweisen. Schritt d verläuft mit (6), R=H, sogar bei niedrigerer Temperatur (25–80°C) und ergibt bessere Ausbeuten an (3a) und (3b) (ca. 70%).



(3b) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n (aus CCl₄) mit a=11.19±0.01, b=10.95±0.01, c=15.43±0.01 Å; γ=109.5±0.1°; U=1783 Å³; d_{ber}=1.30 g/cm³ für Z=4, d_{exp}=1.29. Zur Strukturbestimmung wurden 1471 unabhängige Röntgen-Reflexe (MoK_α-Strahlung) verwendet: R=0.10; die Verfeinerung wird fortgesetzt. (3a) und (3b) haben die gleiche Struktur; trotzdem sind die Kristalle nicht isomorph.

Alle Bindungslängen und -winkel entsprechen den Erwartungen (s. Abb. 1). Die beiden *N*-Methylgruppen sind sichtlich nicht äquivalent, was auch aus den NMR-

