

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).

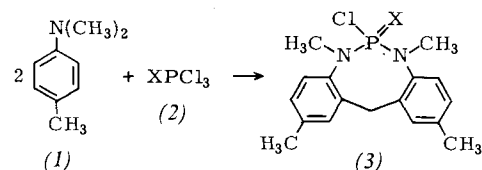
[6] J. Dale, A. J. Hubert u. G. S. D. King, J. Chem. Soc. 1963, 73, 13.

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)

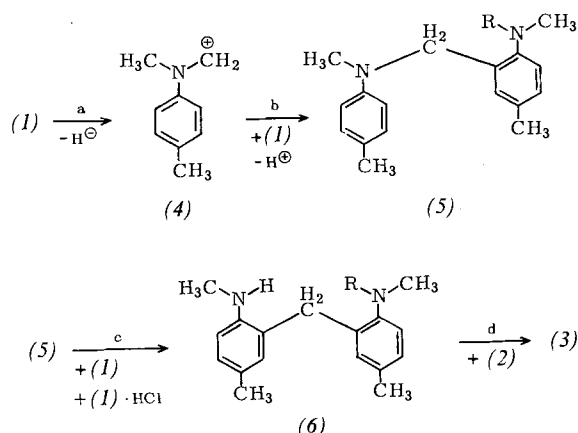
Dr. R. Keat und Dr. A. L. Porte
Department of Chemistry,
The University, Glasgow W.2. (Schottland)

[**] 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-

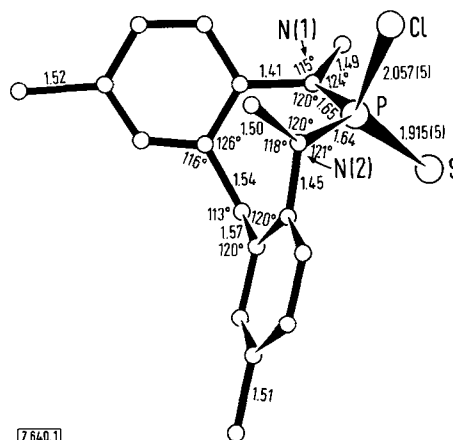
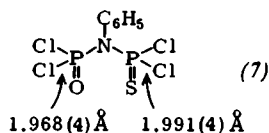


Abb. 1. Struktur von (3b).

Spektren hervorgeht. Die Länge der P—Cl-Bindung in (3b) beträgt 2.057(5) Å, in (3a) 2.069(3) Å (verfeinerter Wert)^[2]. Der Unterschied ist möglicherweise signifikant. Unterschiedliche Bindungslängen wurden auch bei der acyclischen Verbindung (7) beobachtet^[3]. Zum Vergleich: In gasförmigem PSCl₃ (2b) ist die P—Cl-Bindung länger als in gasförmigem POCl₃ (2a)^[4]. Weitere P—Cl-Bindungslängen von genau vergleichbaren Verbindungs-paaren mit P(O)Cl- oder P(S)Cl-Gruppierung sind nicht bekannt.



Zwischen der Länge der P—Cl-Bindung und der ³⁵Cl-Kernquadrupolresonanz-(NQR-)Frequenz bei cyclischen Chlorphosphazenen mit der Gruppierung $\geq \text{PCl}_2$ oder $\geq \text{P}(\text{Cl})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ fanden wir eine angenähert lineare Beziehung^[5]. Es war von Interesse, jetzt auch (3a), (3b) und (7) daraufhin zu überprüfen. Wie berichtet wurde, übertreffen die ³⁵Cl-NQR-Frequenzen von Thiophosphoryl-Derivaten immer diejenigen der analogen Phosphoryl-Derivate (meistens um 0.5–2 MHz)^[6,7]. Wenn die niedrigsten Frequenzen den längsten P—Cl-Bindungen entsprechen – wie bei den cyclischen Chlorphosphazenen – wären aufgrund der ³⁵Cl-NQR-Frequenzen für die Phosphoryl-Derivate längere P—Cl-Bindungen als für die Thiophosphoryl-Analoga zu erwarten (s. Tabelle 1).

Tabelle 1. Zusammenhang zwischen der Länge der P—Cl-Bindung und der ³⁵Cl-NQR-Frequenz einiger Verbindungen mit XPCl-Gruppierung.

Verb.	X	Bindungs-länge (Å)	³⁵ Cl-NQR-Frequenz (MHz)	T (°K)
(3a)	O	2.069(3)	23.97,	293 [e]
(3b)	S	2.057(5)	[a]	293, 77
(7)	O	1.968(4)	27.81 ₃ [b]	77
	S	1.991(4)	29.08 ₄ [c]	77
(8a)	O		27.93 ₈ [d]	77
(8b)	S		28.91 ₃ [d]	77
(8c)	O		27.57 ₁	77
	S		29.31 ₀	77

[a] Kein reproduzierbares Signal erhalten.

[b] Mittelwert aus 27.61, und 28.00.

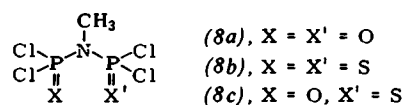
[c] Mittelwert aus 28.79₃ und 29.37₃.

[d] Mittelwert aus vier Werten.

[e] Bei 77°K wurden keine Signale erhalten. Im allgemeinen nimmt die Frequenz beim Abkühlen von ca. 290 auf 77°K um 0.5 bis 0.8 MHz zu.

Bei den cyclischen Verbindungen (3a) und (3b) scheint (3a) die längere P—Cl-Bindung zu enthalten. Leider gab (3b) kein reproduzierbares ³⁵Cl-NQR-Signal. Die umgekehrte Beziehung wie bei den cyclischen Chlorphosphazenen liegt bei (7) vor. Die Zuordnung der Frequenzen wurde durch Vergleich mit denen der verwandten Verbindungen (8) gestützt^[8,9]. Die Differenz der Signale der „gemischten“ Verbindung (8c) (ca. 1.7 MHz) ist größer als die Differenz der Signale von (8a) und (8b) (ca. 1 MHz). Dies mag die besseren π-Acceptor-Eigenschaften der Phosphoryl- verglichen mit der Thiophosphorylgruppe widerspiegeln.

In (7) sind beide P—Cl-Bindungen beträchtlich kürzer als in den cyclischen Verbindungen (3a) und (3b), und die



³⁵Cl-NQR-Frequenzen von (7) sind höher als die Frequenz von (3a).

Arbeitsvorschrift:

24 ml (22.5 g, 0.166 mol) (1) wurden in einem 250-ml-Zweihalskolben mit Kühler und Tropftrichter vorgelegt. Nach Eintropfen von 8.6 ml (14 g, 0.082 mol) (2b) in das auf 130°C (Ölbad-Temperatur) erhitzte (1) wurde noch 9–36 Std. erhitzt. Die abgekühlte Mischung wurde mit ca. 0.166 mol Natriumäthanolat in wasserfreiem Äthanol versetzt, 3 Std. auf dem Wasserbad erhitzt, mit Wasser auf 400 ml aufgefüllt, mit Äther extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet, konzentriert und über eine Aluminiumoxid-Säule gereinigt. (3b) wird zuerst (mit Toluol-Äthylacetat 9:1) eluiert; Fp = 209–210°C (aus Äthylacetat), Ausb. 0.9 g = 6%.

Eingegangen am 4. April 1972 [Z 640]

[1] C. Y. Cheng, R. A. Shaw, T. S. Cameron u. C. K. Prout, Chem. Commun. 1968, 616.

[2] T. S. Cameron, J. Chem. Soc. (Perkin II) 1972, 591.

[3] T. S. Cameron, K. M. Ghouse, K. D. Howlett, R. Keat, H. H. Mills, C. K. Prout u. J. M. Robertson, Phosphorus, im Druck.

[4] T. Moritani, K. Kuchitsu u. Y. Morino, Inorg. Chem. 10, 344 (1971).

[5] R. Keat, A. L. Porte, R. A. Shaw u. D. A. Tong, J. Chem. Soc. (Dalton), im Druck.

[6] R. M. Hart u. M. A. Whitehead, J. Chem. Soc. A 1971, 1738.

[7] D. J. Osokin, I. A. Safin u. I. A. Nuretdinov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 201, 393 (1971).

[8] R. Keat, J. Chem. Soc. A 1970, 2732.

[9] R. Keat, J. Chem. Soc. (Dalton), im Druck.

Umlagerung von 3-Butenyl-Grignardverbindungen: anionisch oder radikalisch?^[*]

Von Adalbert Maercker und Werner Streit^[*]

Herrn Professor G. Wittig zum 75. Geburtstag in Verehrung und Dankbarkeit gewidmet

Die von Roberts und Mitarbeitern^[1] entdeckte Umlagerung von 3-Butenyl-Anionen (1), R = H, in deren Verlauf die α- und β-Kohlenstoffe ihre Plätze tauschen (1) ⇌ (3), nimmt unter den 1,2-Verschiebungen insofern eine Sonderstellung ein, als hier eine intramolekulare nucleophile Substitution nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus (2a) möglich ist, während bei der Verschiebung gesättigter Alkylgruppen in Einklang mit den Woodward-Hoffmann-Regeln^[2] nur ein Spaltungs-Rekombinations-Mechanismus in Frage kommt. Die Entscheidung zwischen einer Heterolyse nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus (2c) und der Homolyse zu einem Radikalpaar (2b) mit anschließender Rekombination im Solvens-Käfig gelang mit Hilfe der CIDNP-Methode^[3] in zahlreichen Fällen zugunsten des Radikal-Mechanismus (2b)^[4].

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Maercker und Dipl.-Chem. W. Streit
Institut für Organische Chemie der Universität
852 Erlangen, Henkestraße 42

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.