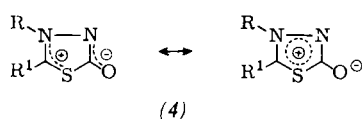
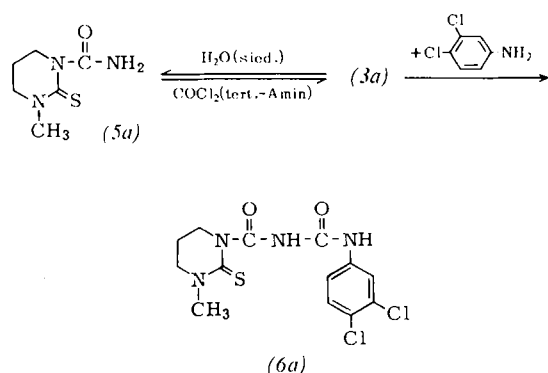


(3a), R = CH<sub>3</sub>, Fp = 210–211 °C  
 (3b), R = i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, Fp = 190 °C  
 (3c), R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Fp = 114 °C  
 (3d), R = Cyclohexyl, Fp = 208 °C

während die vier Stickstoffatome eines Monothiotriurets vom Typ (6a) nur ein Signal erzeugen. Dieser Befund deutet auf die starke Ladungstrennung hin, wie sie für mesoionische Heterocyclen typisch ist.



Erhitzen einer wässrigen Lösung von (3a) zum Sieden führt unter Ringöffnung zum Monothiobiuret (5a), Fp = 152–155 °C, das mit Phosgen in Gegenwart eines tert. Amins wieder zu (3a) cyclisiert. 3,4-Dichloranilin reagiert mit (3a) schon bei ca. 20 °C zum Monothiotriuret (6a), Fp = 163 °C. Aus (1a) und Phoxycarbonyl-isocyanat in siedendem Toluol läßt sich (3a) auch in Abwesenheit einer tert. Base herstellen.



#### Arbeitsvorschriften:

Zu einer Lösung von 10.5 g (0.1 mol) *N*-Chlorcarbonyl-isocyanat in 60 ml Methylenchlorid werden unter Kühlung 11.6 g (0.1 mol) (1a), gelöst in 40 ml Methylenchlorid, gegeben. Der sofort ausfallende weiße Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Fp = 222 °C, Ausbeute: 19.5 g (95%) (2a).

Zu 12.1 g (0.1 mol) *N,N*-Dimethylanilin in 50 ml Methanol tropft man unter Kühlung 22.15 g (0.1 mol) (2a) in 50 ml

Wasser. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Fp = 210–211 °C, Ausbeute: 13 g (70%) (3a).

Eingegangen am 23. Mai 1972 [Z 680f]  
 Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] M. Ohta u. H. Kato in J. P. Snyder: Nonbenzenoid Aromatics. Academic Press, New York, London 1969, Bd. I.

[2] a) Th. Kappe u. N. Lube, Angew. Chem. 83, 967 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 925 (1971); b) Th. Kappe u. N. Lube, Mh. Chem. 102, 781 (1971); c) R. M. Moriarty, J. M. Kliegman u. R. B. Desai, Chem. Commun. 1967, 1045.

[3] H. Hagemann, Angew. Chem. 83, 906 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 832 (1971).

[4] R. Grashey, M. Baumann u. N. D. Lubos, Tetrahedron Lett. 1968, 5877.

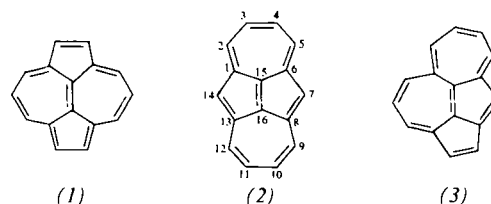
[5] H. G. Fitzky, D. Wendisch u. R. Holm, Angew. Chem. 84, 1037 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 11 (1972).

## Dicyclohepta[cd,gh]pentalen, ein neues Pyren-Isomeres<sup>[\*\*]</sup>

Von Henning Reel und Emanuel Vogel<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor Otto Bayer zum 70. Geburtstag gewidmet

Für die drei nicht-alternierenden, nur aus fünf- und sieben-gliedrigen Ringen aufgebauten Pyren-Isomeren Dicyclohepta[ef,kl]heptalen (1), Dicyclohepta[cd,gh]pentalen (2) und Pentaleno[2,1,6-def]heptalen (3), denen mit Pyren gemeinsam ist, daß sie Kekulé-Strukturen mit einem peripheren 14 $\pi$ -Hückel-System und einer zentralen Doppelbindung besitzen, ergeben sich aus HMO-Rechnungen<sup>[1]</sup> die relativ hohen Resonanzenergien ( $R_E$ ) von 6.05  $\beta$ , 6.03  $\beta$  bzw. 5.95  $\beta$  (Pyren:  $R_E$  = 6.51  $\beta$ ). Im Einklang hiermit sind das jüngst auf zwei Wegen synthetisierte (1)<sup>[2]</sup> und das schon länger bekannte 9-Methylderivat von (3)<sup>[3]</sup> thermodynamisch stabile, das Attribut aromatisch verdienende Kohlenwasserstoffe. Das bisher noch ausstehende Pyren-Isomere (2) – seit Jahren Gegenstand synthetischer Bemühungen<sup>[4]</sup> und quantenmechanischer Berechnungen<sup>[1,4–8]</sup> – konnte jetzt im hiesigen Arbeitskreis gewonnen werden.

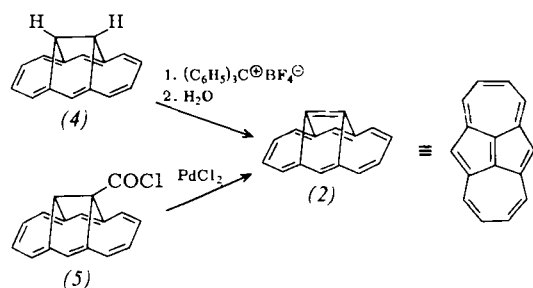


Dicyclohepta[cd,gh]pentalen (2) erregte unser Interesse, da es als Stammkörper der einen Anthracen-Perimeter aufweisenden überbrückten [14]Annulene 1,6;8,13-Äthandiyliiden-[14]annulen (4)<sup>[9]</sup>, 1,6;8,13-Propandiyliiden-[14]annulen<sup>[10]</sup>, 1,6;8,13-Butandiyliiden-[14]annulen<sup>[11]</sup> usw. zu betrachten ist<sup>[8,12]</sup>. Wie leicht ersichtlich, geht die genannte Reihe von [14]Annulenen aus der obigen Kekulé-Struktur von (2) dadurch hervor, daß deren formale zentrale Doppelbindung durch die  $>\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}<$ -Gruppierung mit  $n = 0, 1, 2$  usw. ersetzt wird. Bei dem kürzlich

[\*] Dr. H. Reel und Prof. Dr. E. Vogel  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 5 Köln 1, Zulpicher Straße 47

[\*\*] Die für (2) gewählte Bezifferung ist aus Vergleichsgründen auf die der überbrückten [14]Annulene mit Anthracen-Perimeter abgestimmt.

beschriebenen 1,6;8,13-Äthandiyliden-[14]annulen (4)<sup>[9]</sup> handelt es sich folglich um das *cis*-15,16-Dihydroderivat von (2). Aus diesem Zusammenhang ergaben sich zwangsläufige Versuche, (4) durch Dehydrierung in (2) überzuführen.



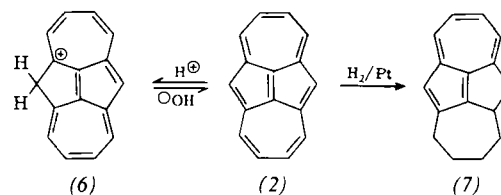
Entgegen der Erwartung stieß die Dehydrierung von (4) nach den üblichen Methoden auf Schwierigkeiten; entweder fand keine Reaktion statt (mit Edelmetall-Katalysatoren in siedendem Dekalin!) oder es trat Zersetzung ein (mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-benzochinon). Die gewünschte Umwandlung wurde schließlich durch die Beobachtung ermöglicht, daß (4) durch Einwirkung von Triphenylmethyl-tetrafluorborat in Acetonitril (bei ca. 50°C) ein Brückenwasserstoffatom als Hydrid-Ion entzogen wird. Behandelt man das hierbei gebildete stabile Carbenium-Ion, d.h. protoniertes (2), mit Wasser, so erfolgt Deprotonierung, und es resultiert (2) [Ausbeute 70% bez. auf (4)]<sup>[13]</sup>. Die interessante Frage, ob in der Carbenium-Ionen-Zwischenstufe das Primärprodukt der Hydrid-abstraktion [in 15-Position protoniertes (2)] oder durch anschließende Hydridverschiebung entstandenes (6)<sup>[4]</sup> vorliegt, ist noch offen, da die NMR-spektroskopische Untersuchung des Ions bisher an dessen Schwerlöslichkeit scheiterte.

Der Kohlenwasserstoff (2) ist, wie nachträglich gefunden wurde, einfacher als auf dem Wege der Zweistufen-Dehydrierung von (4) durch Abbau der 1,6;8,13-Äthandiyliden-[14]annulen-15-carbonsäure<sup>[9]</sup> zugänglich, und zwar a) durch Erhitzen des Chlorids (5) der Säure mit Palladiumchlorid in Dekalin auf 170–180°C (Ausbeute 25%) und b) durch Reaktion von (5) mit Natriumazid in Aceton/Wasser und anschließendes Erwärmen des so erhaltenen Carbonsäureazids in Äthanol (Ausbeute 50%)<sup>[14]</sup>. (2) ist eine an der Luft relativ stabile Verbindung, die aus Cyclohexan (gelbbraune Lösung) in schwarzgrünen Nadeln vom  $F_p = 141\text{--}142^\circ\text{C}$  (teilweise Zersetzung) kristallisiert.

Das NMR-Spektrum des Pyren-Isomeren (2) (0.35 mol in  $\text{CS}_2/\text{TMS}$ ) besteht lediglich aus einem AA'BB'-System bei  $\tau_A = 1.34$  ( $\text{H}^2, \text{H}^5, \text{H}^9, \text{H}^{12}$ ) und  $\tau_B = 1.92$  ( $\text{H}^3, \text{H}^4, \text{H}^{10}, \text{H}^{11}$ ) mit den Kopplungskonstanten  $J_{2,3} = 9.91\text{ Hz}$ ,  $J_{2,4} = 0.44\text{ Hz}$ ,  $J_{2,5} = 0.80\text{ Hz}$  und  $J_{3,4} = 10.23\text{ Hz}$  sowie aus einem Singulett bei  $\tau = 1.94$  ( $\text{H}^7, \text{H}^{14}$ )<sup>[15]</sup>. Es entspricht somit im Habitus und auch in den Kopplungskonstanten den Spektren der von (2) abgeleiteten überbrückten [14]Annulene. Die Lage der Protonenresonanzen bei sehr niedriger Feldstärke kann durch die Annahme erklärt werden, daß – wie aus den für (2) theoretisch ermittelten Bindungsordnungen gefolgt<sup>[4]</sup> – den Kekulé-Strukturen mit peripherem  $14\pi$ -System besonderes Gewicht zukommt. Eine alternative Deutung der beobachteten chemischen Verschiebungen ergibt sich aus Ringstrom-Berechnungen von Jung<sup>[6]</sup>, nach denen für (2), ebenso wie für die Isomeren (1) und (3), diamagnetische Ringströme in den fünf- und siebengliedrigen Ringen zu erwarten sind. Um die aus

dem NMR-Spektrum und den MO-Berechnungen gezogenen Schlüsse über die  $\pi$ -Elektronenstruktur von (2) zu untermauern, wird zurzeit eine Röntgen-Strukturanalyse des Kohlenwasserstoffs durchgeführt<sup>[16]</sup>.

Das UV-Spektrum von (2) [(in Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 235$  ( $\epsilon = 27000$ , Sch.), 284 (181300), 296 (33750, Sch.), 310 (26500), 321 (6950, Sch.), 363 (6200, Sch.), 367 (8700), 374 (4750, Sch.), 383 (6780), 387 (12200), 427 (720, Sch.) und 486 nm (4660)] zeigt Banden, die mit den nach einem vereinfachten Pariser-Parr-Pople-Verfahren berechneten Werten<sup>[5]</sup> befriedigend übereinstimmen.



Die auf HMO-Rechnungen begründete Voraussage<sup>[4]</sup>, daß (2) durch elektrophile Agentien bevorzugt in der 7- (oder 14-) Position angegriffen wird, konnte inzwischen für den Fall der Protonierung bestätigt werden. (2) löst sich in Trifluoressigsäure oder in 50-proz. Schwefelsäure unter Bildung des stabilen Carbenium-Ions (6) [NMR-Spektrum (in  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ): komplexes Multipllett bei  $\tau = 0.52$  bis 1.58 (9 H) und Singulett bei 4.30 (2 H)], aus dem der Kohlenwasserstoff, wenn auch unter Verlusten, durch Zugabe von verdünnter Natronlauge bei 0°C regenerierbar ist.

In Analogie zur katalytischen Hydrierung des 9-Methyl-derivats von (3)<sup>[3]</sup> ergibt die Behandlung von (2) mit  $\text{Pt}/\text{H}_2$  in Äthanol einen Azulenkörper (neben weiteren Hydrierungsprodukten); die als (7) angesprochene Verbindung stand bisher jedoch nur in sehr geringer Menge zur Verfügung, so daß sich ihre Charakterisierung vorläufig auf UV- und Massenspektrum beschränkt.

Eingegangen am 3. Oktober 1972 [Z. 718]

[1] R. Zahradnik, J. Michl u. J. Pancir, *Tetrahedron* 22, 1355 (1966); s. auch A. Streitwieser, Jr., u. J. I. Braumann: *Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations*. Vol. 1, Pergamon-Press, Oxford 1965; R. Zahradnik, *Angew. Chem.* 77, 1097 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 1039 (1965).

[2] A. G. Anderson, Jr., A. A. MacDonald u. A. F. Montana, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 2993 (1968); C. Jutz u. E. Schweiger, *Angew. Chem.* 83, 886 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 808 (1971).

[3] K. Hafner, R. Fleischer u. K. Fritz, *Angew. Chem.* 77, 42 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 69 (1965); das unsubstituierte (3) konnte inzwischen von K. Hafner u. F. Bauer synthetisiert werden. Wir danken Herrn Professor Hafner für diese persönliche Mitteilung.

[4] E. R. Hanna, K. T. Finley, W. H. Saunders, Jr., u. V. Boekelheide, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 6342 (1960).

[5] P. Baumgartner, E. Weltin, G. Wagnière u. E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 48, 751 (1965).

[6] D. E. Jung, *Tetrahedron* 25, 129 (1969).

[7] A. Dasgupta u. N. K. Dasgupta, *Tetrahedron* 28, 3587 (1972).

[8] Eine von K. Müllen u. H. Reel an (2) durchgeführte Untersuchung über die Orbital-Wechselwirkung zwischen dem peripheren  $14\pi$ -Hückel-System und dem  $\pi$ -System der  $\text{C}^{15}\text{--C}^{16}$ -„Brücke“ läßt es gerechtfertigt erscheinen, (2) als gestörtes [14]Annulen zu betrachten; *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

[9] E. Vogel u. H. Reel, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 4388 (1972).

[10] E. Vogel, A. Vogel, K.-H. Kübbeler u. W. Sturm, *Angew. Chem.* 82, 512 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 514 (1970).

[11] E. Vogel, W. Sturm u. H.-D. Cremer, Angew. Chem. 82, 513 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 516 (1970).

[12] Die [14]Annulen-Reihe 1,6; 8,13-Äthandiyliden-, 1,6; 8,13-Propandiyliden- und 1,6; 8,13-Butandiyliden-[14]annulen konnte inzwischen durch die Synthese des 1,6; 8,13-Cyclopropandiyliden-[14]annulens („1,5,16-Methylen-1,6; 8,13-äthandiyliden-[14]annulens“) (permanenatfarbene Kristalle vom Fp = 169–170°C) nach links - Richtung zunehmender Einebnung des [14]Annulenrings - erweitert werden.

[13] Als Vorbild für diese Zweistufen-Dehydrierung diente die Umwandlung von Dihydroheptalen in Heptalen; H. J. Dauben, Jr., u. D. J. Bertelli, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4659 (1961).

[14] E. Vogel u. W. Wagemann, unveröffentlicht.

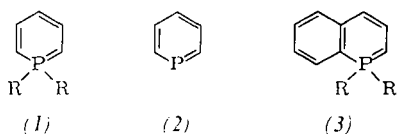
[15] Die Analyse des NMR-Spektrums verdanken wir Herrn Dr. K. Müllen. Für die Zuordnung des AA'BB'-Systems wurden die Verhältnisse bei den überbrückten [14]Annulenen mit Anthracen-Perimeter zugrunde gelegt.

[16] Mit der Röntgen-Strukturanalyse von (2) ist Herr Prof. M. Simonetta, Universität Mailand, befaßt.

## 1,1-Dibenzyl-2-phenyl-1-phosphanaphthalin

Von Gottfried Märkl und Karl-Heinz Heier<sup>[\*]</sup>

1,1-Disubstituierte Phosphabenzole (1) wurden durch Totalsynthese<sup>[1]</sup>, aus Pyryliumsalzen<sup>[2]</sup> und aus Phosphabenzol (2) durch radikalische oder ionische Additionen am Heteroatom<sup>[3]</sup> dargestellt.

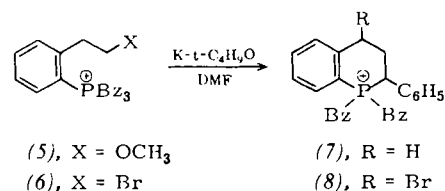


Die Frage nach den Bindungsverhältnissen in diesen Systemen mit einer formalen  $3d\pi-2\pi$ -Doppelbindung behandelten Mason<sup>[4]</sup>, Fukui<sup>[5]</sup> und Vilceanu<sup>[6]</sup>; die Annahme eines delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems für (1) durch Schweig<sup>[7]</sup> steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie<sup>[8]</sup> und der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[9]</sup>.

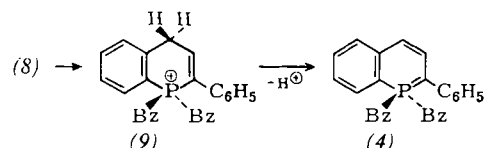
Diese Tatsachen ließen die Frage interessant erscheinen, ob in den 1,1-disubstituierten Phosphanaphthalinen (3) die Mesomerie des Benzolrings eine Konjugationshemmung im Heterocyclen und damit eine Destabilisierung des Systems bewirkt oder ob die  $\pi$ -Elektronensysteme der beiden „Hälften“ des Moleküls zur Naphthalin-Mesomerie befähigt sind.

Mit der Synthese von 1,1-Dibenzyl-2-phenyl-1-phosphanaphthalin (4) ist uns erstmals die Darstellung eines kristallinen Derivates von (3)<sup>[10]</sup> gelungen.

Tribenzylphosphan<sup>[11]</sup> wird mit 2-(2-Bromphenyl)äthylmethyl-äther in Methanol in Gegenwart von wasserfreiem  $\text{NiBr}_2$ <sup>[12]</sup> zum Quartärsalz (5) aryliert (Ausbeute: 60%, Perchlorat: Fp = 121 bis 123°C). Das durch Ätherspaltung (Eisessig/HBr) zugängliche Bromid (6) (Ausbeute: 78%, Fp = 136 bis 137°C) cyclisiert bei der Umsetzung mit K-tert.-butanolat in DMF durch intramolekulare C-Alkylierung<sup>[13]</sup> des intermediär gebildeten Alkylidenphosphans zum 1,1-Dibenzyl-2-phenyl-tetrahydrophosphonaphthalin-perchlorat (7), Ausbeute: 80%, farblose Nadeln, Fp = 160 bis 161°C. [ $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): Benzyl- $\text{CH}_2$ :  $\tau$  = 6.02 (d) 2 H; 6.34 (d) 2 H;  $^2J_{\text{P-H}}$  = 13.5 Hz.]



Das mit N-Bromsuccinimid aus (7) hergestellte 4-Brom-Derivat (8) (Ausbeute: 77%, Fp = 180 bis 181°C) wird durch Erhitzen in 100-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dehydrobromiert und zum Perchlorat von (9) isomerisiert [Ausbeute: 96%, Fp = 151 bis 152°C,  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): Benzyl- $\text{CH}_2$ :  $\tau$  = 5.66 (m) 4 H;  $\text{H}_\gamma$ :  $\tau$  = 6.81 (m) 2 H].

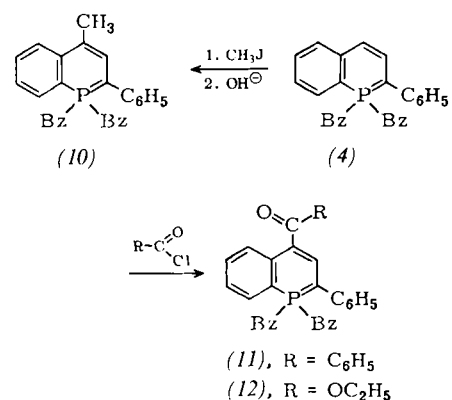


Durch Deprotonierung von (9) mit verdünnter Natronlauge wird das in Lösung mäßig, in Substanz sehr stabile 1,1-Dibenzyl-2-phenyl-1-phosphanaphthalin (4) erhalten [Ausbeute: 80%, rote glänzende Blättchen, Fp = 123°C (aus Äthanol/Essigester). – IR-Spektrum (KBr): charakteristische Doppelbande bei 1285  $\text{cm}^{-1}$  und 1295  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[14]</sup>. – UV-Spektrum ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 470 (7400), 420 Sch (4000), 310 nm (5600). – Massenspektrum: m/e = 404, rel. Int. 65% (M); 313, rel. Int. 108% (M –  $\text{C}_7\text{H}_7$ ); 91, rel. Int. 54% ( $\text{C}_7\text{H}_7$ )].

Die bei den 1,1-disubstituierten Phosphabenzolen experimentell beobachteten<sup>[8]</sup> und von Schweig durch CNDO/2-Rechnungen<sup>[7]</sup> bestätigten erhöhten  $\pi$ -Elektronendichten in den Stellungen 2, 4 und 6 (Ylid-Charakter) lassen auch für (4) nucleophile Reaktivität in 2- und 4-Stellung erwarten. Hiermit in Übereinstimmung stehen die glatten Alkylierungen und Acylierungen von (4):

Methyljodid bildet ein Phosphoniumsalz, dessen Deprotonierung (wäßrige NaOH) das 1,1-Dibenzyl-4-methyl-2-phenyl-1-phosphanaphthalin (10) liefert [Ausbeute: 50%, karmesinrote Kristalle (aus Äthanol/Essigester), Fp = 109 bis 111°C. – UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}}$  = 480 nm ( $\epsilon$  = 8000). – Massenspektrum: m/e = 418, rel. Int. 33% (M); 327, rel. Int. 100% (M –  $\text{C}_7\text{H}_7$ ); 91, rel. Int. 94% ( $\text{C}_7\text{H}_7$ )].

Die Umsetzung von (4) mit Benzylchlorid führt direkt zum 4-Benzoyl-1,1-dibenzyl-2-phenyl-1-phosphanaphthalin (11). Das primär entstandene Phosphoniumsalz wird durch das stärker basische (4) unmittelbar deprotoniert (Umylidierung). – (11): Ausbeute: 68%, gelbe, glänzende



[\*] Prof. Dr. G. Märkl und Dipl.-Chem. K.-H. Heier  
Fachbereich Chemie der Universität  
84 Regensburg, Universitätsstraße 31