

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (8a), (9a) und (9b).

Verb. [a]	UV Fp [°C] M ⁺ [m/e]	NMR (τ)
(8a)		
	268 (18700), 298 (17900), 327 (19500), 342 (20100), 378 (16000), 406 (23300), 500 (Sch, 3080), 580 (Sch, 2340),	-0.3-0.3 (m, 6-H, 10-H), 0.6-1.2 (m, 7-H-9-H), 5.06 (s, 2,1-H), 6.1-6.65 (m, α , α' -CH ₂), 7.65-8.0 (m, β , β' -CH ₂)
[b]		[c]
(9a)	252 (27800), 292 (Sch, 25400), 272-273 305 (26900), 339 (Sch, 8350), 282 386 (Sch, 20000), 410 (26200), 567 (6750), 680 (Sch, 2900)	0.55-0.8 (m, 10-H), 1.0-1.2 (m, 6-H), 1.9-2.2 (m, 7-H-9-H), 2.12 (s, 1-H), 6.3-6.5 (m, α -CH ₂), 6.7-6.9 (m, α' -CH ₂), 7.9-8.15 (m, β , β' -CH ₂)
[d]		[e]
(9b)	241 (36100), 286 (29100), 241-242 382 (26400), 404 (29400), 304 576 (7600), 700 (Sch, 4800)	0.5-0.7 (m, 10-H), 1.2-1.35 (m, 6-H), 1.8-2.15 (m, 7-H-9-H), 1.94 (s, 1-H), 2.2-2.5 (m, 5-H, C ₆ H ₅)
[d]		[e]

[a] Von den isolierten Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor. Bei (8a) und (9a) wird die Numerierung von (9b) beibehalten.

[b] In H₂SO₄/CH₃CO₂H.

[c] In CF₃CO₂H.

[d] In CH₂Cl₂.

[e] In CDCl₃.

Im Einklang mit der geringen Basizität von (2) und der hohen Acidität der Salze (8) sind die intensiv blauvioletten, extrem schwerlöslichen Phenazulene (9a) und (9b) nur sehr schwach basisch, können aber in conc. H₂SO₄/Eisessig (UV-Konzentration) zu (8a) und (8b) rückprotoniert werden.

Die UV-, IR-, ¹H-NMR-[¹⁰] und MS-Daten sowie einige Folgereaktionen[⁹] sind im Einklang mit den Strukturen (8) und (9). Bei (9a) wurde die Zuordnung von 6-H, 10-H sowie im Falle von (9b) die von 1-H, 5-H nach der berechneten π -Elektronendichte am Träger-C-Atom (s. [⁴]) vorgenommen. Von den α , α' -CH₂-Signalen in (9a) wurde jeweils das tiefere derjenigen CH₂-Gruppe zugewiesen, die am Perimeter-C-Atom mit geringerer π -Dichte fixiert ist.

Unabhängig von diesen Unsicherheiten und von den substituentenbedingten Einflüssen sollten die chemischen Verschiebungen der Perimeterprotonen in (9a), (9b) – insbesondere im Vergleich mit denen der entsprechenden Protonen in (2), (5a)-(7a), (5b)-(7b) und (8a) – sowie der α , α' -CH₂-Protonen im Falle von (9a) [τ =6.3-6.5; 6.7-6.9 gegenüber 6.6-7.4 für (6a), (7a)] als Indizien für die Existenz eines diamagnetischen Kreisstroms und für eine Polarität gelten dürfen^[11], die durch die CN-Gruppen gesteigert ist^[12]. Für einen stark polaren Grundzustand spricht auch die stark negative Solvatochromie im Elektronenspektrum von (9a) [$\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN})$: 660 Sch, 550, 400, 302, 250 nm; (CCl₄): 772 Sch, 718, 597, 420, 310, 276 nm].

Eingegangen am 11. September 1973 [Z 932a]

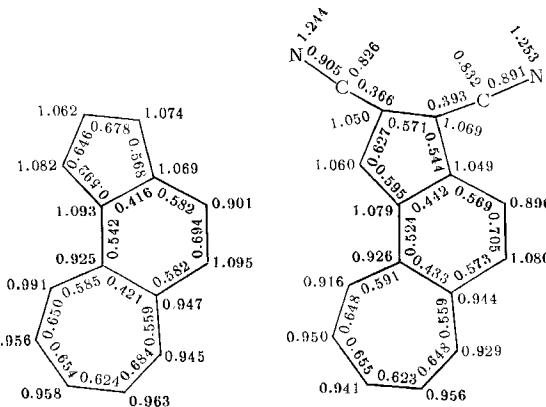
[1] Cyclisch gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme, 26. Mitteilung. – 25. Mitteilung: H. Sauter u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 84, 297 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 296 (1972).

[2] Dieser Trivialname (aus Phenanthren-Azulen) wurde in Anlehnung an die aus Anthrazenen-Azulen zusammengezogene Benennung „Anthrazulen“ des linear anellierten Analogen (Cyclohept[f]inden) gewählt. Bei der Einwirkung von Base auf eine zweifach phenylsubstituierte konjugate Säure von Anthrazulen wurde ein in Lösung rotes Produkt beobachtet,

das rasch polymerisierte (D. J. Bertelli, J. Org. Chem. 30, 891 (1965); s. auch A. D. Campbell u. S. M. Slater, J. Chem. Soc. 1952, 4352).

[3] K. Hafner in: The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry. Bd. 3, Jerusalem Academic Press, Jerusalem 1971, S. 256.

[4] R. Zahradník, Angew. Chem. 77, 1097 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1039 (1965); B. A. Hess, Jr., J. Org. Chem. 36, 3418 (1971); H.-J. Lindner, persönliche Mitteilung; s. auch T. N. Nakajima, Fortschr. Chem. Forsch. 52, 1 (1972); G. Rasch, Monatsh. Chem. 100, 1372 (1969). Für (1) und das 2,3-Dicyan-Derivat hat uns R. Zahradník folgende PPP-Daten (π -Bindungsordnungen, π -Elektronendichten, Elektronenspektren und Dipolmomente) zur Verfügung gestellt (R. Zahradník, H. Prinzbach



et al., noch unveröffentlicht): (1), $\lambda_{\text{max}} = 674, 572, 505, 364, 313, 292, 282, 270$ nm; $\mu = 6.2$ D; Dicyan-(1): $\lambda_{\text{max}} = 689, 568, 505, 336, 287, 276, 260, 241$ nm; $\mu = 11.7$ D.

[5] Prof. Bertelli hat uns freundlicherweise mitgeteilt, daß wie bei Anthrazulen [2] die Einwirkung von Trimethylamin auf ein Diphenylphenazuleniumsalz nach kurzzeitiger Rotfärbung der Reaktionslösung lediglich zu polymeren Produkten geführt hat.

[6] Einige alkyl- und aryl-substituierte Sesquifulvalene reagieren mit Tetracyanäthylen in einer [2+2]-Addition (cis-Stereochemie durch Röntgen-Strukturanalyse bestätigt [7]), mit dem für die Darstellung von Phenazulen-Derivaten jedoch geeigneter Acetylendicarbonäureester nicht in einer [6+2]- (H. Prinzbach u. H. Knöfel, Angew. Chem. 22, 900 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 881 (1969), sondern [4+2]-Reaktion [7] (V. Blumenstock, Dissertation, Universität Freiburg, 1974).

[7] R. E. Davis, H. Knöfel, V. Blumenstock u. H. Prinzbach, noch unveröffentlicht.

[8] Wir haben auf die Trennung der Dihydroisomeren verzichtet. Speziell Lage und Multiplizität der CH₂-Protonen im siebengliedrigen Ring [(5a), (5b), $\tau = 7.42$ bzw. 7.64 (strukt. t, J=6.5 Hz); (6a), (7a) 7.1 (strukt. d, J=6.5 Hz); (6b), (7b) 6.85 (strukt. d, J=6.5 Hz)] sind in guter Übereinstimmung mit den von anderen Benzotropilidenen bekannten Werten (s. u. a. G. W. Gruber u. M. Pomerantz, Tetrahedron Lett. 1970, 3755; J. Org. Chem. 33, 4501 (1968)).

[9] H. Prinzbach, L. Knothe u. H.-W. Schneider, Angew. Chem. 85, 1113 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 12 (1973).

[10] Dr. G. Englert, Basel, haben wir für die 100-MHz-FT-Spektren herzlich zu danken.

[11] R. C. Haddon, V. R. Haddon u. L. M. Jackman, Fortschr. Chem. Forsch. 16, 103 (1971).

[12] H. Prinzbach, H. Knöfel u. E. Woischnik in: The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry. Bd. 3, Jerusalem Academic Press, Jerusalem 1971, S. 269.

Ein neuer Zugang zum Acepleiadylensystem^{[1][**]}

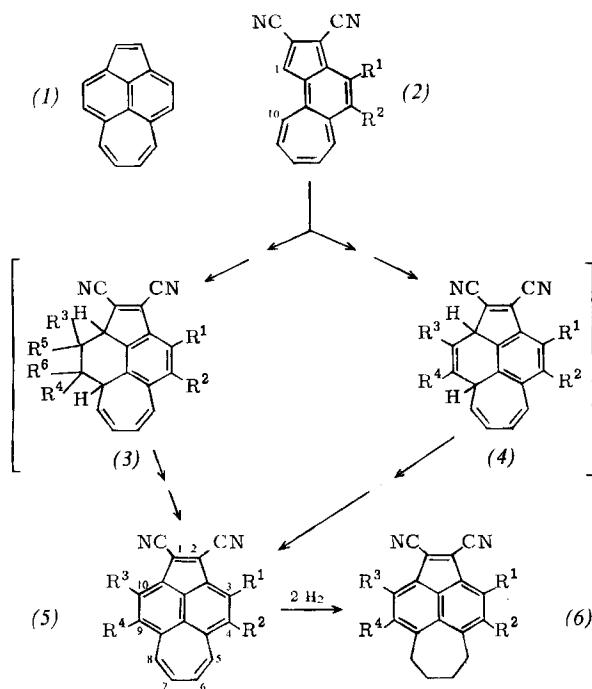
Von Horst Prinzbach, Lothar Knothe und Heinz-Walter Schneider^[*]

Bei der von Boekelheide et al.^[2] entwickelten Synthese des 14 π -Perimeter-Systems^[3] Acepleiadylen (1) (Cyclohept[fg]acenaphthylen) werden einem vorgegebenen

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. L. Knothe und Dipl.-Chem. H.-W. Schneider
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

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

Naphthalingerüst der fünf- und der siebgliedrige Ring angefügt. Den umgekehrten Weg, die Anknüpfung der sechsgliedrigen Ringe an das Sesquifulvalengerüst, haben wir an einigen Beispielen verwirklicht. Diese neuartige, für die Darstellung spezifisch substituierter Derivate brauchbare und in Grenzen variationsfähige Acepleiadylensynthese gelingt, weil die stark polaren 2,3-Dicyan-phenazulene (2)^[1] sowohl elektronenreiche als auch elektronenarme Äthylen- und Acetylen-Derivate an C-1 und C-10 cycloaddieren^[9].



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
a	—(CH ₂) ₄ —		—(CH ₂) ₄ —		H	H
b	—(CH ₂) ₃ —		—(CH ₂) ₃ —		H	H
c	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	H	H
d	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	H
e	—(CH ₂) ₄ —		CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃		
f	—(CH ₂) ₄ —		CN	CN	—COC(CN)=C(CN)CO—	
g	—(CH ₂) ₄ —		—COC(Cl)=C(Cl)CO—		Cl	Cl

Typisch für die Reaktivität der Phenazulene (2) gegenüber Enaminen ist die Umsetzung von (2a) mit 1-(1-Cyclohexenyl)piperidin. Beim Zusammengießen der Lösungen (1:2 mol., CH₂Cl₂, 20°C) tritt momentan Farbaufhellung nach gelb, beim Stehen – auch unter O₂-Ausschluß – allmählich wieder Farbvertiefung nach rotviolett ein. Durch Chromatographie an Kieselgel (CH₂Cl₂) ist aus der einzigen wandernden Zone in 42-proz. Ausbeute das in rotvioletten Nadeln kristallisierende 1,2-Dicyan-3,4:9,10-dicyclohexeno-acepleiadylon (5a) zu gewinnen^[4]. (5a) wird auch aus (2a) und 1-Äthoxycyclohexen erhalten, nur daß Enoläther generell erst bei höheren Temperaturen addiert werden (Brombenzol, 150°C), und daß unter diesen Bedingungen die Phenazulene bereits thermische Folgereaktionen (Dimerisierung?) eingehen. Ohne Isolierung von (2a), wenn auch mit geringerer Ausbeute (ca. 20%), kann (5a) auch direkt aus 8,9-Dicyan-sesquifulvalen und 1-(1-Cyclohexenyl)piperidin (1:2 mol., CH₂Cl₂, 20°C) gewonnen werden. Nach diesem bequemen Eintopfverfahren haben wir aus dem Sesquifulvalen und 1-(1-Cyclopentenyl)piperidin sowie α- und β-Styrylpiperidin die symmetrisch substituierten Acepleiadylene (5b)–(5d) in Ausbeuten von ca. 20% hergestellt^[6]. Wie im Falle der Vorstufen von (2a)^[1] muß

auch hier die Frage nach Zwischenstufen wie z.B. (3a) sowie nach den jeweiligen Dehydrierungsmechanismen offen bleiben.

Anders als 8,9-Dicyan-sesquifulvalen reagieren die Dicyanphenazulene (2) auch mit elektronenarmen Partnern wie Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM), Maleinsäureanhydrid (MSA), Dichlordicyanchinon, Chloranil etc., zumeist allerdings erst oberhalb 120°C ausreichend rasch, weshalb die Folgereaktion von (2) stark ausbeutemindernd wird. Aus (2a) und ADM (120°C) konnte man ohne Hinweis auf (4e) oder auf Disproportionierungsprodukte das in rotvioletten Nadeln kristallisierende (5e) in 30-proz. Ausbeute gewinnen. Das erst bei 150°C in geringer Ausbeute anfallende MSA-Addukt wurde nach Veresterung isoliert und ebenfalls als (5e) charakterisiert. Überraschend ist der Reaktionsverlauf mit Dichlordicyanchinon (1:2 mol., CH₂Cl₂, 20°C). Laut Elementaranalyse und Massenspektrum hat das schon bei 20°C gebildete blauviolette Produkt (55%) die Zusammensetzung C₂₄H₁₂N₄ (MG 356) und laut Spektraldaten eindeutig die Struktur (5f). Die Formulierung von (3f) als Zwischenstufe ist durch das Ergebnis mit Chloranil untermauert (Brombenzol, 150°C); trotz der deutlich höheren Reaktionstemperatur findet keine Fragmentierung statt, sondern zweifache HCl-Eliminierung zum Acepleiadylon (5g) (30%)^[5]. Die für den Übergang (3f) → (5f) attraktive Deutung über einen Retro-Diels-Alder-Zerfall ist ausgeschlossen: In Gegenwart von Methanol wird neben (5f) nicht 2,3-Dichlor-bernsteinsäure-dimethylester, sondern 2,3-Dichlor-maleinsäure-dimethylester (46%) isoliert^[7]. Die Strukturen der Acepleiadylene (5a)–(5g) sind durch die spektroskopischen Daten gesichert. (5a) und (5d) wurden zudem durch Hydrierung (CH₂Cl₂, Pd/CaCO₃) selektiv zu den Acenaphthylen-Derivaten (6a) bzw. (6d)

abgewandelt. In Übereinstimmung mit den PPP-Berechnungen^[8] sind die Elektronenspektren der durchweg stark fluoreszierenden Acepleiadylene (5a)–(5f) wenig von der Art der Substituenten R¹–R⁴ abhängig. Nicht unerwartet ist das UV-Spektrum des nicht fluoreszierenden (5g) deutlich verschieden.

Eingegangen am 11. September 1973 [Z 932b]

[1] Cyclisch gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme, 27. Mitteilung. – 26. Mitteilung: H. Prinzbach u. H.-W. Schneider, Angew. Chem. 85, 1112 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 12 (1973).

[2] V. Boekelheide, W. E. Langland u. C.-T. Liu, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2432 (1951); V. Boekelheide u. G. K. Vick, ibid. 78, 653 (1956).

[3] A. J. Jones, P. D. Gardner, D. M. Grant, W. M. Litchman u. V. Boekelheide, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2395 (1970).

[4] Vergleichbar glatt setzt sich (2a) auch mit α- und β-Piperidinostyrol zu unsymmetrisch substituierten Acepleiadylene um [5]; vgl. die Addition von ADM an Pyridinocyclopentadienylide (R. Gompper, Angew. Chem. 81, 348 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 312 (1969)).

[5] H.-W. Schneider, Dissertation, Universität Freiburg 1973.

[6] Im Gegensatz dazu sind die Additionen von 1-(1-Propenyl)piperidin und 3-Piperidino-crotonäuremethylester an (2c) nicht regiospezifisch [5].

[7] Unter Mitarbeit von Fräulein B. Beijer, Universität Göteborg.

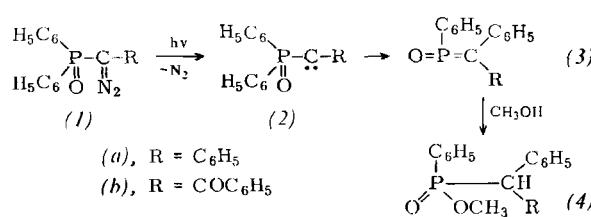
[8] Die für das 1,2-Dicyan-acepleiadulen errechneten π -Elektronendichten und π -Bindungsordnungen weichen nur wenig von den für (1) erhaltenen Werten ab (R. Zahradník, persönliche Mitteilung; R. Zahradník, H. Prinzbach et al., noch unveröffentlicht).

[9] Für das Segment C-1—C-10b—C-10a—C-10 wurde eine „butadienoide Charakterordnung“ (O. E. Polansky u. G. Derflinger, Int. J. Quantum Chem. I, 379 (1967)) von $\rho = 0.7005$ berechnet (O. E. Polansky, persönliche Mitteilung).

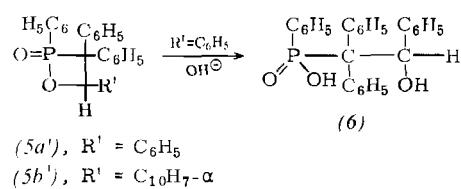
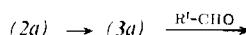
Nachweis von Alkylidenoxophosphoranen durch Cycloaddition mit Carbonylverbindungen^{[**][1]}

Von Manfred Regitz, Hans Scherer, Walter Illger und Helmut Eckes^[*]

Die Bestrahlung von Diphenylphosphoryldiazomethanen (1) in Methanol liefert in Abhängigkeit von R wechselnde Mengen an Phosphinsäureestern (4); ihr Entstehen lässt sich zwangsläufig über die Carben- und Alkylidenoxophosphoran-Zwischenstufen (2) bzw. (3) deuten^[2].



Um die bisher unbekannten Heterocumulene (3) abzufangen, wurden sie in Gegenwart von Carbonylverbindungen dargestellt. Bei der Bestrahlung von (1a) in Benzol unter Zusatz von Benzaldehyd oder α -Naphthaldehyd wird das Solvens zunächst vom Carben (2a) zu 7-exo-Diphenylphosphoryl-7-endo-phenyl-norcaradien cyclopropaniert [15% Ausb.; Fp=179–180°C; NMR (CDCl_3): δ CH-Cyclopropan = 3.46, d, $^3J_{\text{H},\text{P}}$ (cis) = 14 Hz^[1,3]].



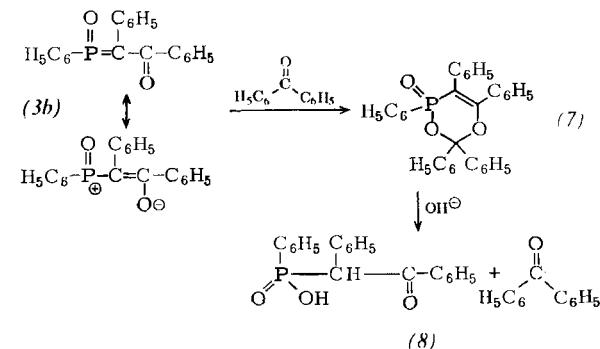
Mindestens 18% (2a) werden aber unter P/C-Phenylverschiebung zu (3a) umgelagert, das [2+2]-Cycloaddition mit den Aldehyden zu den 1,2-Oxaphosphetanen (5a') bzw. (5b') eingeht [Fp=246 bzw. 249°C; NMR (CDCl_3): δ CH-Ring = 4.8 bzw. 5.0, d, $^3J_{\text{H},\text{P}}$ = 23 bzw. 26 Hz]. Ein im Massenspektrum von (5a') und (5b') auftretendes Fragment $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2$ ist mit umgekehrter Orientierung der Aldehyde bei der Cycloaddition nicht vereinbar. Ferner ist die alkalische Ringöffnung von (5a) zur β -Hy-

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dr. H. Scherer, Dipl.-Chem. W. Illger und Dipl.-Chem. H. Eckes
Fachbereich Chemie der Universität
675 Kaiserslautern, Pfaffenbergsstraße 95

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

droxy-phosphinsäure (6) [Fp=140°C; NMR (CDCl_3): δ CH- β =5.42 d, $^3J_{\text{H},\text{P}}$ =8 Hz] im Einklang mit der angegebenen Struktur der Cycloaddukte.

Analog erzeugt man photochemisch in einer Schmelze von p -Dichlorbenzol (60°) das α -Benzoylbenzylidenoxophosphoran (3b), für das aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Phosphor und Sauerstoff 1,4-dipolare Reaktivität zu erwarten ist. In Übereinstimmung hiermit kommt dem Abfangprodukt mit Benzophenon [15% Ausb.; Fp=182–183°C (aus Äthylacetat/Äther); keine CO-Absorption im IR-Spektrum] die 1,5,2-Dioxaphosphorin-Struktur (7) zu.



Die thermische Fragmentierung (215°C, $5 \cdot 10^{-3}$ Torr) von (7) zu Diphenylacetylen, Benzophenon und dem hypothetischen Fragment $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2$ ^[4] stützt ebenso Formel (7) wie die Hydrolyse mit 20proz. Kaliumhydroxid in Äthanol/Wasser bei Raumtemperatur zur Phosphinsäure (8) [83% Ausb.; Fp=148°C, IR (KBr): 2225, 2560 (OH, br.), 1675 cm⁻¹ (CO); NMR (CDCl_3): δ CH- α =5.50, d, $^2J_{\text{H},\text{P}}$ =20 Hz] und Benzophenon. Mit Acetophenon als Abfangreagens für (3b) entsteht analog (7) in 30% Ausbeute ein öliges Diastereomerengemisch, das noch nicht getrennt werden konnte. Im NMR-Spektrum (CDCl_3) treten die Methylsignale bei δ =2.47 und 2.04 ppm auf (letzteres ist aufgespalten, $^4J_{\text{H},\text{P}}$ =2 Hz, Flächenverhältnis 2:1).

Für alle Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

2-Oxo-2,3,3,4-tetraphenyl-1,2 λ^5 -oxaphosphetan (5a') und 4-(α -Naphthyl)-2-oxo-2,3,3-triphenyl-1,2 λ^5 -oxaphosphetan (5b')

9.54 g (30 mmol) (1a) und 100 mmol Benzaldehyd bzw. α -Naphthaldehyd in 750 ml Benzol werden bis zur Freisetzung von mindestens 90% Stickstoff bestrahlt (Duran-50-Filter, Philips HPK 125 W). Eindampfen, Aufnehmen in 50 ml Methanol und Kristallisation bei –20°C ergeben (5a') bzw. (5b'). Das Filtrat wird eingedampft und zur Entfernung von nicht umgesetztem Aldehyd an 300 g Kieselgel Woelm 0.05–0.2 mm mit 1000 ml Benzol chromatographiert. Weiteres Eluieren mit 2500 ml Äther liefert 7-exo-Diphenylphosphoryl-7-endo-phenyl-norcaradien.

Eingegangen am 21. September 1973 [Z 933]

[1] Carbene, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggal u. H. Günther, Chem. Ber. 105, 3357 (1972).

[2] M. Regitz, A. Liedhegener, W. Anschütz u. H. Eckes, Chem. Ber. 104, 2177 (1971).

[3] H. Günther, B. D. Tunggal, M. Regitz, H. Scherer u. T. Keller, Angew. Chem. 83, 585 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 563 (1971).

[4] Alle drei Fragmente treten im Massenspektrum auf.