

- [53] R. Appel, K. Warning, K. D. Ziehn u. A. Gilak, Chem. Ber. 107, 2671 (1974).
- [54] R. Appel u. K. Giesen, noch unveröffentlicht.
- [55] R. Appel u. K. Giesen, Chem. Ber., im Druck.
- [56] E. Yamato u. S. Sugawara, Tetrahedron Lett. 1970, 4383.
- [57] R. Appel, R. Kleinstück u. K. D. Ziehn, Chem. Ber. 104, 1030 (1971).
- [58] R. Jaunin u. W. Arnold, Helv. Chim. Acta 56, 2569 (1973).
- [59] R. Appel, R. Kleinstück u. K. D. Ziehn, Chem. Ber. 104, 2025 (1971).
- [60] R. Appel, R. Kleinstück u. K. D. Ziehn, Angew. Chem. 83, 143 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 132 (1971).
- [61] R. Appel, R. Kleinstück u. K. D. Ziehn, Chem. Ber. 104, 1335 (1971).
- [62] J. Goerdeler u. C. Lindner, Tetrahedron Lett. 1972, 1519.
- [63] R. Appel u. R. Kleinstück, Chem. Ber. 107, 5 (1974).
- [64] J. Okada, K. Ichimura u. R. Sudo, Bull. Chem. Soc. Jpn. 43, 1185 (1970).
- [65] R. Appel u. H. Einig, Chem. Ber. 108, 919 (1975).
- [65a] T. Ohashi u. R. Appel, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 1667 (1975).
- [65b] W. Steglich, noch unveröffentlicht.
- [66] R. Appel, R. Kleinstück, K. D. Ziehn u. F. Knoll, Chem. Ber. 103, 3631 (1970).
- [67] I. N. Zhumurova u. A. P. Martynuk, Zh. Obshch. Khim. 44, 1, 82 (1974).
- [68] B. Ross u. K. P. Reetz, Chem. Ber. 107, 2720 (1974).
- [69] R. Appel, B. Blaser, R. Kleinstück u. K. D. Ziehn, Chem. Ber. 104, 1847 (1971).
- [70] R. Appel, B. Blaser u. G. Siegmund, Z. Anorg. Allg. Chem. 363, 176 (1968).
- [71] R. Appel u. P. Volz, Chem. Ber. 108, 623 (1975).
- [72] R. Appel, R. Kleinstück u. K. D. Ziehn, Chem. Ber. 105, 2476 (1972).
- [73] R. Appel u. G. Saleh, Justus Liebigs Ann. Chem. 766, 98 (1972).
- [74] R. Appel u. G. Saleh, Chem. Ber. 106, 3455 (1973).
- [75] R. Appel, R. Kleinstück u. K. D. Ziehn, Chem. Ber. 104, 2250 (1971).
- [76] R. Appel u. H. Einig, Z. Naturforsch. 30B, 134 (1975).
- [77] H. Einig, Dissertation, Universität Bonn 1974.
- [78] L. C. Barstow u. V. J. Haruby, J. Org. Chemistry 36, 1305 (1971).
- [79] S. Yamada u. Y. Takeuchi, Tetrahedron Lett. 1971, 3595.
- [80] Th. Wieland u. A. Seeliger, Chem. Ber. 104, 3992 (1971).
- [81] Y. Takeuchi u. S. Yamada, Chem. Pharm. Bull. 22, 832 (1974).
- [82] Y. Takeuchi u. S. Yamada, Chem. Pharm. Bull. 22, 841 (1974).
- [83] R. Appel, G. Bäumer u. W. Strüver, Chem. Ber. 108, 2680 (1975).
- [84] R. Appel, G. Bäumer u. W. Strüver, Chem. Ber., im Druck.
- [85] R. Appel u. H. Einig, Z. Anorg. Allg. Chem. 414, 241 (1975).
- [86] U. Warning, Diplomarbeit, Universität Bonn 1975.
- [87] R. Appel u. A. Gilak, Chem. Ber. 107, 2169 (1974).
- [88] R. Appel u. A. Gilak, Chem. Ber. 108, 2693 (1975).
- [89] H. Teichmann, W. Gerhard u. W. Kochmann, DDR-Pat. 105242 (1973).
- [90] R. Appel u. R. Milkier, Chem. Ber. 108, 2349 (1975).
- [91] R. Appel u. R. Milkier, Z. Anorg. Allg. Chem. 417, 161 (1975).
- [92] R. Appel u. W. Heinzelmann, DBP 1192205 (1966), BASF AG.
- [93] L. Horner, H. Oedinger u. H. Hoffmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 626, 26 (1959).
- [94] G. Wunsch, K. Wintersberger u. H. Geierhaas, DBP 1247310 (1967), BASF AG.
- [95] W. Heitz u. R. Michels, Angew. Chem. 84, 296 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 298 (1972).
- [96] S. L. Regen u. D. P. Lee, J. Org. Chem. 40, 1669 (1975).
- [97] P. Hodge u. G. Richardson, J. C. S. Chem. Comm. 1975, 622.
- [98] R. Appel u. R. Milkier, noch unveröffentlicht.
- [99] R. Appel u. R. Milkier, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 227.
- [99] H. M. Relles u. R. W. Schluzen, J. Am. Chem. Soc. 96, 6469 (1974).

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Einfache Synthese von Dicyclopropyldienmethan^{**}

Von Richard Kopp und Michael Hanack[†]

Herrn Professor Fritz Seel zum 60. Geburtstag gewidmet

Zur Erzeugung stabiler Vinylkationen^[1] des Typs (1) benötigten wir größere Mengen Dicyclopropyldienmethan (2) und suchten deshalb einen neuen, einfachen Zugang zu diesem Kohlenwasserstoff.

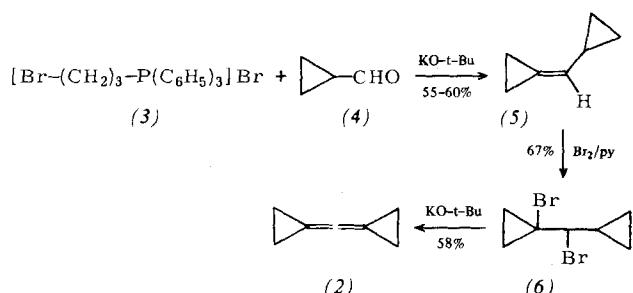
[*] Prof. Dr. M. Hanack und Dipl.-Chem. R. Kopp
Institut für Organische Chemie der Universität
74 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle 18

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

(2) wurde erstmalig von Fitjer und Conia – ausgehend von Methylcyclopropylketon – in einer Zehn-Stufen-Synthese dargestellt und durch Gaschromatographie in reiner Form isoliert^[2].



Besser ist (2) auf dem von uns nun gefundenen Wege zugänglich: 3-Brompropyltriphenylphosphoniumbromid (3)^[3] wird mit Cyclopropancarbaldehyd (4)^[4] in Dimethylsulfoxid (DMSO) in Gegenwart von 2 Äquivalenten Kalium-tert-butanolat zu Cyclopropylmethylencyclopropan (5)^[5] umgesetzt. (5) läßt sich in Pentan bei -17°C in Gegenwart von Pyridin bromieren, wobei einheitliches Dibromid (6) entsteht. Mit einem 10fachen Überschuß von Kalium-tert-butanolat in Tetrahydrofuran (THF) wird (6) unter HBr-Abspaltung in gaschromatographisch praktisch reines Dicyclopropyldienmethan (2) umgewandelt. (2) wird in Pentan gelöst aufbewahrt und nach Bedarf durch Umkondensieren und präparative Gaschromatographie isoliert. Reines Dicyclopropyldienmethan (auch in konzentrierter Lösung) polymerisiert sehr leicht.



Cyclopropylmethylencyclopropan (5)

Zu 165 g (0.355 mol) fein pulverisiertem (3) tropft man unter N_2 eine Lösung von 79 g (0.71 mol) KO-t-Bu in 750 ml wasserfreiem DMSO. Dabei kühlt man mit einem Eisbad so, daß das DMSO gerade flüssig bleibt. Man röhrt noch 40 min bei Raumtemperatur und tropft dann 22.6 g (0.322 mol) (4) in 100 ml DMSO zu, wobei sich die Lösung allmählich dunkel färbt. Nach 6 h Rühren bei Raumtemperatur und 3 h bei ca. 75°C wird das Reaktionsgemisch in ca. 4 l eisgekühlte ges. wäßr. Kochsalzlösung eingetragen. Man extrahiert mit 800 ml Pentan (Waschen des Extraks mit ges. wäßr. Kochsalzlösung und Trocknen) destilliert das Pentan über eine Vigreux-Kolonne ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. $K_p = 46$ bis 48°C/50 Torr; Ausbeute 55–60%^[5].

Cyclopropylbrommethyl-1-bromcyclopropan (6)

Zur Lösung von 3 g (5) und 0.2 g Pyridin in 300 ml Pentan tropft man bei –17°C Brom-Pentan-Lösung (ca. 20 Vol.-% Br₂), bis leichte Braufärbung bestehen bleibt. Mit eiskalter wäßr. Natriumsulfat-Kochsalzlösung wird ausgeschüttelt und anschließend getrocknet. Nach 10 min zieht man im Wasserstrahlvakuum bei 0°C das Pentan ab. Das so erhaltene Dibromid (6)^[5] (ca. 80 proz. Lösung) kann ohne Reinigung umgesetzt werden; Ausbeute 67%.

Dicyclopropylenmethan (2)

Zur Lösung von 23.9 g (213 mmol) KO-t-Bu in 300 ml wasserfreiem THF tropft man bei –17°C unter N_2 langsam 5.4 g (21.3 mmol) (6) in 50 ml THF. Man erwärmt das Reaktionsgemisch auf 50°C und röhrt weitere 7 h. Dann gießt man auf ca. 800 ml eiskalte ges. wäßr. Kochsalzlösung und extrahiert (unter N_2) mit 600 ml Pentan. Die Pentan-Phase wird mit eiskalter ges. wäßr. Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Durch gaschromatographischen Vergleich mit einem zugesetzten Standard (*o*-Xylo) wurde eine Ausbeute von 58% bestimmt. Aus der konzentrierten Pentanlösung läßt sich (2) durch präparative Gaschromatographie an einer 3 m-Glassäule, gefüllt mit 15% SGR SE 30 auf Voraport 30 (60–80 mesh) bei 100°C Ofentemperatur leicht isolieren. ¹H-NMR (CCl_4): 1.50 ppm (s). IR (CCl_4): 813, 863, 916, 1043, 1125, 1248, 1412, 2100, 2950 cm^{-1} .

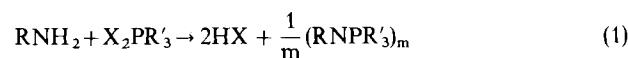
Eingegangen am 19. September 1975 [Z 322]

- [1] H. U. Siehl, J. C. Carnahan jr., L. Eckes u. M. Hanack, Angew. Chem. 86, 677 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 675 (1974).
- [2] L. Fitjer u. J. M. Conia, Angew. Chem. 85, 832 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 761 (1973).
- [3] K. Utimoto, M. Tamura u. K. Sisido, Tetrahedron 29, 1169 (1973).
- [4] L. B. Young u. W. S. Trahanovsky, J. Org. Chem. 32, 2349 (1967); J. P. Barnier, J. M. Denis, J. Salaün u. J. M. Conia, Tetrahedron 30, 1392 (1974).
- [5] M. Hanack, T. Bäßler, W. Eymann, W. E. Heyd u. R. Kopp, J. Am. Chem. Soc. 96, 6686 (1974).

Cyclophosphazenen-Bildung durch „anomale Kirsanov-Reaktion“

Von Christopher Glidewell^[*]

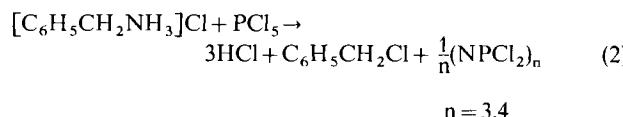
Die Kirsanov-Reaktion^[1] von Dihalogenphosphoranen mit primären Aminen führt in der Regel zu Iminophosphoranen ($m = 1$) oder zu 1,3,2λ⁵,4λ⁵-Diazadiphosphetidinen ($m = 2$):



[*] Dr. C. Glidewell
Department of Chemistry, The University
St. Andrews KY16 9ST (Großbritannien)

In Fällen mit $X = R' = Cl$ gelingt diese Umsetzung im allgemeinen durch Erhitzen von PCl_5 und Amin oder Aminhydrochlorid – entweder in einem inerten Lösungsmittel unter Rückfluß oder, wenn das Amin ebenfalls in festem Zustand vorliegt, auch ohne Lösungsmittel.

Für $R = C_6H_5CH_2$ ergibt die Reaktion von PCl_5 mit Benzylamin oder Benzylammoniumchlorid in siedendem Tetrachlormethan als erwartetes Produkt $(C_6H_5CH_2NPCl_3)_2$ (1), das anhand seines Massenspektrums und der NMR-Spektren identifiziert wurde [¹H-NMR (gegen TMS): $\delta = 7.18$ (C_6H_5), 4.58 (t, CH_2) ppm, $^3J(HCNP) = 30$ Hz; ³¹P-NMR (gegen 85 proz. H_3PO_4): $\delta = +75.04$ ppm]. Werden jedoch PCl_5 und $[C_6H_5CH_2NH_3]Cl$ ohne Lösungsmittel auf ca. 150°C erhitzt, so erhält man anstelle des Diazadiphosphetidins (1) nun Benzylchlorid und die Cyclopoly-λ⁵-phosphazene ($NP(Cl)_2$)_n (2) und ($NP(Cl)_2$)₄ (3), charakterisiert durch ihre Massen-^[2] und NMR-Spektren [(2): $\delta_p = -19.78$ ($-19 \pm 1^{[3]}$) ppm; (3): $\delta_p = +3.04$ (+4.6 → +7.0^[3]) ppm]:



Die bei der „normalen Kirsanov-Reaktion“ isolierte Verbindung (1) zerfällt beim Erhitzen unter ähnlichen Bedingungen zu den gleichen Produkten:



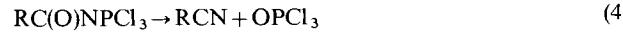
Z. B. (1): $R = C_6H_5CH_2$; $m = 2$; $n = 3,4$

Analoge Thermolyseversuche mit anderen Verbindungen des Typs $(RNPCl_3)_m$ ergaben folgenden Befund:

R	m	Reaktion (3)
CH_3	2	–
C_2H_5	2	+
C_3H_7	2	+
$(CH_3)_2CH$	1	+
C_4H_9	2	+
$CH_3(C_2H_5)CH$	1	+
$(CH_3)_3C$	1	+
$C_6H_5CH_2$	2	+
C_6H_{11}	1	–
$p-CH_3C_6H_4$	1	–
$p-O_2NC_6H_4$	1	–
$p-CH_3OC_6H_4$	1	–
$C_6H_5SO_2$	1	–
$p-CH_3C_6H_4SO_2$	1	–
Cl_3PNSO_2	1	–

Zwischen der Bildung von $(NP(Cl)_2)_n$ und dem Wert von m läßt sich keine Korrelation feststellen.

Bei den monomeren Acylverbindungen $RC(O)NPCl_3$ mit $R = CH_3$ und C_6H_5 nimmt die Thermolyse einen anderen Verlauf und führt ausschließlich zum entsprechenden Nitril und Phosphorylchlorid:



Experimentelles:

Zur Darstellung der Verbindungen $(RNPCl_3)_m$ wurden äquimolare Mengen $[RNH_3]Cl$ und PCl_5 in CCl_4 solange unter Rückfluß erhitzt, bis die HCl-Entwicklung aufgehört hat. Reaktionen in Abwesenheit eines Lösungsmittels wurden unter getrocknetem Stickstoff ausgeführt. Bei den Thermolyseversuchen wurden jeweils 1 g Probe im geschlossenen System erhitzt (Anfangsdruck 1 atm N_2 , 147°C, 6 h), flüchtige Produkte nach