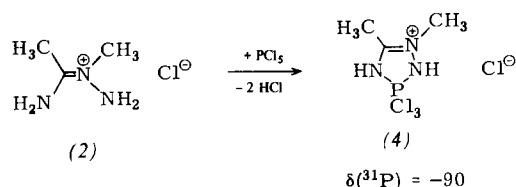
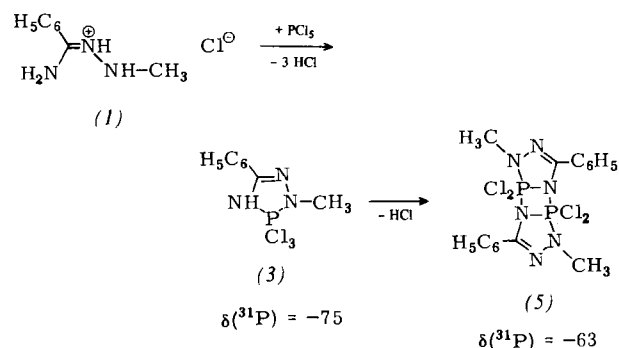
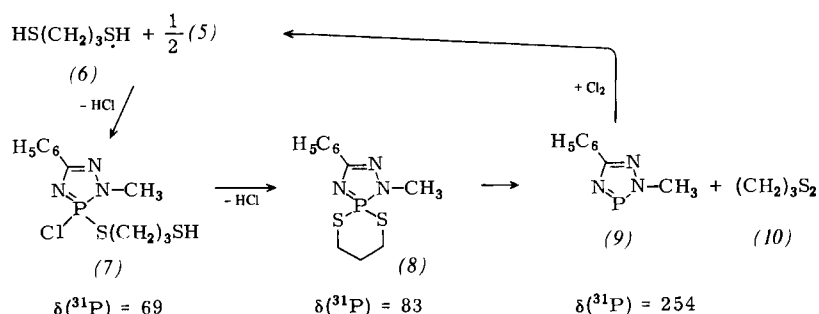


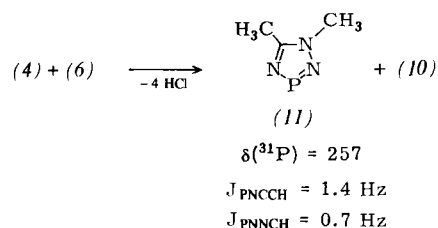
Die Umsetzung von (5) mit 1,3-Propandithiol (6) (oder 1,2-Ethandithiol) und Triethylamin führt über die spektroskopisch nachweisbaren Substitutionsstufen (7) und (8) in einer



anschließenden, nur wenig langsameren, reduktiven Eliminierung zum 1,2,4,3λ³-Triazaphosphol (9)^[7]; typische Produktverteilung nach 3 h bei 40°C in CHCl₃: 10 % (7), 40 % (8), 50 % (9).



In gleicher Weise entsteht aus (4) das 1,2,4,3λ³-Triazaphosphol (11). Die Produkte (9) und (11) wurden analytisch und spektroskopisch identifiziert; besonders charakteristisch ist die starke Tieffeldverschiebung des ³¹P-NMR-Signals.



Durch PCl₅ oder Cl₃CSCl wird (9) chloriert und wieder in (5) zurückverwandelt.

2-Methyl-5-phenyl-1,2,4,3λ³-triazaphosphol (11):

50 g PCl₅ in 500 ml CH₂Cl₂ und portionsweise zugesetzte 45 g 1-Methylbenzamidrazon-hydrochlorid (1) geben unter HCl-Entwicklung nach 12 h bei Raumtemperatur und nötigenfalls kurzem Rückflußkochen eine fast klare Lösung, die eingedampft wird. Der Rückstand wird mit 300 ml Acetonitril aufgekocht und abgesaugt: 42 g (71 %) (5), farblose Kristalle,

Fp=200 bis 202°C. – Zu 24.3 g (5) in 250 ml Benzol gibt man unter Eiskühlung 10.6 g (6) und 19.8 g Triethylamin in 40 ml Benzol. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Triethylammoniumchlorid abgesaugt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand destilliert: 15.3 g (86 %) (9), Kp=108 bis 110°C/0.1 Torr.

1,5-Dimethyl-1,2,4,3λ³-triazaphosphol (11):

20.6 g 2-Methylacetamidrazon-hydrochlorid (2) werden mit 34.8 g PCl₅ in 500 ml CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur gerührt, und nach 24 h wird das gebildete (4) abgesaugt: 40.0 g (91 %). – 25.9 g (4) werden mit 10.1 g (6) und 40.4 g Triethylamin wie (5) umgesetzt: 3.4 g (29 %) (11), Kp=91 bis 92°C/13 Torr, Fp=39 bis 41°C.

Eingegangen am 27. Mai 1977 [Z 752]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 28705-52-4 / (2): 63148-48-1 / (4): 63148-49-2 / (5): 63148-50-5 / (6): 109-80-8 / (9): 52713-97-0 / (11): 63148-51-6 / PCl₅: 10026-13-8.

- [1] 21. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen (zugleich 59. Mitteilung über Phosphazene). Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 20. Mitteilung: A. Schmidpeter, D. Schomburg, W. S. Sheldrick, J. H. Weinmaier, Angew. Chem. 88, 851 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 781 (1976).
- [2] K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 38, 1 (1973); H. Kanter, W. Molch, K. Dimroth, Chem. Ber. 110, 395 (1977).
- [3] A. Schmidpeter, J. Luber, Chem. Ber. 108, 820 (1975).

- [4] (2) ist unseres Wissens das erste N²-monosubstituierte Amidrazon. Es wurde aus Acetimid säure-ethylester-hydrochlorid und Methylhydrazin in Ethanol bei –20°C dargestellt [in Analogie zur Synthese unsubstituierter Amidrazone nach W. Oberhammer, Monatsh. Chem. 63, 285 (1933)].
- [5] A. Schmidpeter, J. Luber, Phosphorus 5, 55 (1975).
- [6] A. Schmidpeter, H. Tautz, F. Schreiber, unveröffentlicht.
- [7] Y. Charbonnel, J. Barrans, Tetrahedron 32, 2039 (1976).

6,7-Diphenyl-2,3-dihydro-1,4-dioxocin^[**]

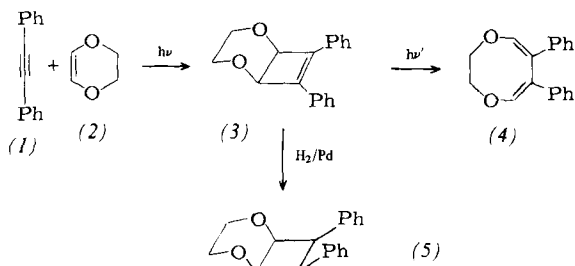
Von Gerd Kaupp und Michael Stark^[*]

Die Belichtung von 1,2-Diphenylcyclobuten-Derivaten führt in der Regel zur Abspaltung von Diphenylacetylen (α-Spaltung) oder zur oxidativen Bildung von Cyclobuta[1]phenanthrenen (Dehydrocyclisierung)^[1,2]. Dies hängt davon ab, ob sich die Phenylgruppen nach der elektronischen Anregung des cis-Stilben-Chromophors ungehindert drehen können, oder ob die partiellen Rotationen sterisch behindert sind^[3]. Wir berichten hier über eine bei Cyclobutenphotolysen selte-

[*] Univ.-Doz. Dr. G. Kaupp, Dipl.-Chem. M. Stark
 Chemisches Laboratorium der Universität
 Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

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

ne^[1,4] β -Spaltung, die ausgehend vom Bicyclus (3) eine einfache Synthese des Dihydrodioxocins (4) ermöglicht.



Photoaddition von Diphenylacetylen (1) an *p*-Dioxen (2)^[5] ergibt (3) [¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.75–7.15 (10H, m), 4.95 (2H, s), 4.0–3.5 (4H, symm. AA'BB')]^[6]. Die *cis*-Verknüpfung der Ringe in (3) wird durch katalytische Hydrierung zum symmetrischen (¹H- und ¹³C-NMR-Spektren) Derivat (5) (Fp = 134–135°C)^[6] bestätigt. (3) zeigt UV-Spektren mit ausgeprägter Feinstruktur [CH_3CN : $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 225 (22500), 229 (Sch, 20500), 294 (16600), 298 (Sch, 16500), 315 (Sch, 10400), 319 nm (Sch, 8500); EPA, 77 K: 228, 233, 236.5, 284 (Sch), 296.5, 309, 322 nm] und ein intensives, auch bei 77 K nur andeutungsweise strukturiertes Fluoreszenzspektrum [Cyclohexan: $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}} = 383$ nm, $\Phi_{\text{F}} = 0.32$; EPA, 77 K: ca. 355 (Sch), 369, ca. 385 nm (Sch)]. In Konkurrenz zur Fluoreszenz öffnet sich der Bicyclus (3) disrotatorisch mit der Quantenausbeute $\Phi = 0.33$ zum Achtring (4). Die symmetrische Struktur von (4) wird durch das ¹H-NMR-Spektrum belegt [CCl₄: δ = 7.2–6.9 (10H, m), 6.53 (2H, s), 4.08 (4H, br s, $\Delta\nu_{1/2} = 2$ Hz)]^[6]. Auch das UV-Spektrum [CH_3CN : $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 230 (Sch, 16300), 244 (18400), 277 nm (Sch, 5500)] entspricht der Erwartung. Folgephotolysen von (4) zu (3) und anderen Produkten lassen sich weitgehend vermeiden. Das völlige Ausbleiben der α -Spaltung bei der Photolyse von (3) ist überraschend.

1,6-*cis*-7,8-Diphenyl-2,5-dioxa-bicyclo[4.2.0]oct-7-en (3)^[6]:

2.0 g (11.2 mmol) (1) werden in 90 g (2) gelöst und 3 d mit acht Quecksilber-Niederdrucklampen (253.7 nm) in einem Rayonet-Reaktor bei 30 bis 35°C belichtet. Das überschüssige (2) wird abdestilliert, aus dem öligen Rückstand kristallisieren nach Zugabe von 50 ml CH₃OH bei –20°C 1.05 g (3). Aus der Mutterlauge lassen sich durch Chromatographie an 300 g SiO₂ mit 5 l Benzol 320 mg unverbrauchtes (1), 100 mg (4) und 860 mg (3) (Gesamtausbeute 64%; Fp = 88°C, CH₃OH) isolieren.

6,7-Diphenyl-2,3-dihydro-1,4-dioxocin (4)^[6]:

1.0 g (3.8 mmol) (3) werden in 500 ml Benzol 1 h mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanau TQ 150) durch ein Pyrexfilter unter N₂ bei 25°C belichtet. Nach dem Einengen kristallisieren 850 mg (4) aus 15 ml CH₃OH bei –20°C. Die Mutterlauge enthält noch 30 mg (4) (Gesamtausbeute 88%; Fp = 114°C, CH₃OH) und 30 mg (3).

Eingegangen am 8. Juni 1977 [Z 756]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 501-65-5 / (2): 543-75-9 / (3): 63163-65-5 / (4): 63163-66-6 / (5): 63163-67-7.

[1] G. Kaupp, Angew. Chem. sowie Angew. Chem. Int. Ed. Engl., im Druck.

[2] G. Kaupp, M. Stark, Chem. Ber., im Druck; H. H. White, J. P. Anhalt, Tetrahedron Lett. 1965, 3937.

[3] G. Kaupp, M. Stark, E. Teufel, Vortrag, Chemiedozententagung in Marburg (23. 03. 77).

[4] J. M. Labrum, J. Kolc, J. Michl, J. Am. Chem. Soc. 96, 2636 (1974); Cyclobutendione: N. Obata, T. Takizawa, Chem. Commun. 1971, 587; O. L. Chapman, C. L. McIntosh, L. L. Barber, ibid. 1971, 1162.

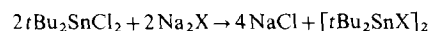
[5] R. I. Meltzer, A. D. Lewis, A. Fischman, J. Org. Chem. 24, 1763 (1959).

[6] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. (3) und (5) sind bis mindestens 210°C (>6 h) stabil; (4) verändert sich schnell oberhalb 160°C.

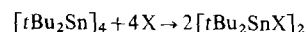
Struktur der ersten viergliedrigen cyclischen Diorganylzinn-chalkogenide^[**]

Von Heinrich Puff, Rudolf Gattermayer, Rudolf Hundt und René Zimmer^[*]

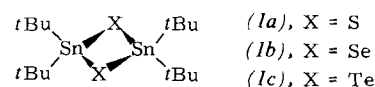
Bei den bisher röntgenographisch untersuchten Diorganylzinn-chalkogeniden Ph₂SnS^[1] und Me₂SnS^[2] wurden sechsgliedrige gewellte Ringe gefunden. Wir haben nach



sowie auch nach^[3]



erstmalig Di-*tert*-butylzinn-chalkogenide



dargestellt, die sowohl in festem Zustand als auch in Lösung dimer sind und ebene viergliedrige Zinn-Chalkogen-Ringe bilden^[4].

Die neuen Verbindungen (1) kristallisieren monoklin mit zwei Molekülen in der Elementarzelle:

	Gitterkonstanten				Zellvol.	Raumgruppe
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	[Å ³]	
(1a) [5]	11.05 ₀	16.50 ₀	6.31 ₅	96.2 ₄	1144.7	P2 ₁ -C ₂ ²
(1b) [6]	8.77 ₃	12.25 ₈	12.01 ₄	114.8 ₄	1172.5	P2 ₁ /c-C ₂ ² _h
(1c) [7]	8.74 ₀	12.50 ₆	12.14 ₅	114.0 ₀	1213.1	P2 ₁ /c-C ₂ ² _h

Die Röntgen-Strukturanalyse^[8] ergab, daß der Zinn-Chalkogen-Vierring beim Selenderivat (1b) (R = 0.064) die Form eines Rhombus hat, während er – wahrscheinlich bedingt durch Packungseffekte – beim Schwefelderivat (1a) (R = 0.051) leicht deformiert, aber immer noch planar ist. Die vier tertiären Kohlenstoffatome liegen fast in einer Ebene, welche annähernd senkrecht zur Ringebene ist.

	Abstände [Å]				Winkel [°]	
	Sn–X		Sn–C		XSnX	SnXSn
(1a)	2.49	2.38	2.21	2.17	94.3	84.0
	2.47	2.42	2.23	2.26	94.0	87.6
(1b)	2.55		2.16	2.20	97.5	82.5
						114.4
						117.3
						115.1

Die an Pulvern aufgenommenen Schwingungsspektren (IR und Raman) bestätigen die röntgenographisch gefundene Molekülsymmetrie. Wie Molmassenbestimmungen in Chloroform zeigen, bleibt in Lösung der Vierring erhalten. Die NMR-Spektren (¹H-, ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR bei Raumtemperatur, ¹H-NMR auch bei –100°C) beweisen, daß die Molekülgeometrie

[*] Prof. Dr. H. Puff, Dr. R. Gattermayer, Dr. R. Hundt, Dr. R. Zimmer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

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