

Synthese von [18]Krone-6-Na⁺·(3): Die Lösungen von je 20 mmol [18]Krone-6-Natriumdicyanphosphid und Brom oder Iod in je 20 ml Tetrahydrofuran (THF) werden zusammengegeben. Die Halogenfarbe verschwindet dabei momentan und weitgehend; erst gegen Ende der Iodzugabe bleibt die Lösung rotbraun. Nach Einengen im Vakuum auf etwa das halbe Volumen und einigen Tagen bci -20°C scheidet sich der (3)-Komplex kristallin ab. Eine weitere Fraktion kann durch Verdünnen der Mutterlauge mit Diethylether gewonnen werden. Im Vakuum werden die Kristalle opak. Die zunächst blauschwarzen Kristalle des (3)-Salzes, X=I, geben dabei Iod ab und werden blaßgelb; 40-85% Ausbeute.

Synthese von [18]Krone-6-Na⁺·(4): Die Lösungen von 10 mmol P(CN)₃ in 20 ml THF und von 10 mmol [18]Krone-6-Natriumbromid oder -iodid in 30 ml Acetonitril werden zusammengegeben und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 50 ml THF aufgenommen, die Lösung bis zur Trübung mit Diethylether versetzt und auf -20°C gekühlt, worauf sich das (4)-Salz in farblosen Kristallen abscheidet; Ausbeute 40-90%. Für X=Cl wird eine Suspension von feinstgepulvertem NaCl in Tetrahydrofuran und der äquivalenten Menge Kronenether verwendet. Nach 2 Tagen wird filtriert, die Lösung auf die Hälfte eingeengt, die erste, nicht identifizierte Fraktion abgetrennt und die Restlösung ganz eingedampft. Der Rückstand kristallisiert beim Aufnehmen in wenig THF; Ausbeute 20%. Alle Kristalle werden im Vakuum opak.

Ein eingegangen am 10. Januar 1979 [Z 206a]

- [1] A. Schmidpeter, F. Zwaschka, Angew. Chem. 89, 747 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 704 (1977).
- [2] Trihalogenid-Ionen, an denen ein Pseudohalogen beteiligt ist, sind noch sehr selten; mit zentralem Pseudohalogen kennt man nur (NCSe-
SeCN-
SeCN); S. Hauge, Acta Chem. Scand. 25, 3081 (1971).
- [3] Bisher sind an hypervalenten Phosphor(III)-Verbindungen bekannt: PX₃NMe₂; R. R. Holmes, R. P. Wagner, Inorg. Chem. 2, 384 (1963), zit. Lit.; PBr₄; K. B. Dillon, T. C. Waddington, Chem. Commun. 1969, 1317.
- [4] K. B. Dillon, M. G. C. Dillon, T. C. Waddington, J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 1149 (1976).
- [5] R. F. Hudson, Pure Appl. Chem., Add. Publ. 4, 81 (1974); E. P. Kyba, J. Am. Chem. Soc. 98, 4805 (1976).

1H-1,2,3σ²-Diazaphosphole – Bindungsausgleich in σ²-Phospholen^{**}

Von Josef Helmut Weinmaier, Jörg Luber, Alfred Schmidpeter und Siegfried Pohl[†]

1H- und 2H-1,2,3σ²-Diazaphosphole mit lokalisierten π-Bindungen [wie (3) bzw. (2)] wären Imino- bzw. Methylenphosphane und sollten sich dementsprechend chemisch und physikalisch unterscheiden. Diese Unterschiede sollten zurücktreten, wenn die Diazaphosphole „gute Phosphapyrazole“ sind, d. h. Pyrazole, deren cyclische 6π-Delokalisierung durch den σ²-Phosphor nicht gestört wird.

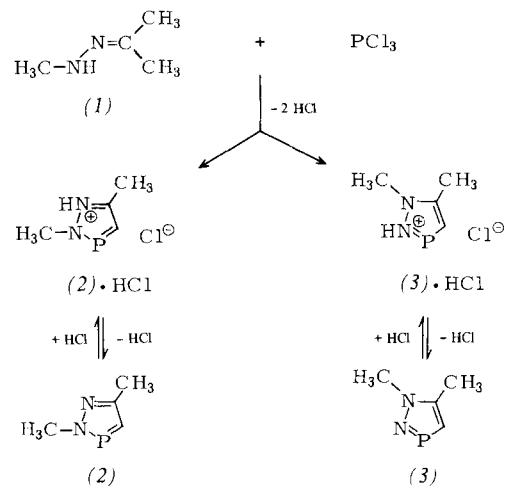
Bisher waren nur 2H-Isomere, z. B. 2,5-Dimethyl-2H-1,2,3σ²-diazaphosphol (2)^[1], bekannt. Es entsteht durch Kon-

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dr. J. H. Weinmaier, Dr. J. Luber
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Dr. S. Pohl
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

[**] 35. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. 34. Mitteilung: A. Schmidpeter, Th. v. Criegern, Z. Naturforsch. 33b, 1330 (1978).

densation von Aceton-methylhydrazone (1) mit PCl₃ über das Hydrochlorid. Wir fanden nun, daß dabei in geringerem Maß auch das 1H-Isomer (3) gebildet wird. Es kann aufgrund seines höheren Siedepunkts abgetrennt werden. Nachträglich ließ sich (2) nicht in (3) umlagern.



Ebenso wurde aus Cyclopentanon-methylhydrazone und PCl₃ neben (4)^[1] in sogar vergleichbarer Menge das Isomer (5) erhalten. Die Trennung gelingt durch fraktionierende Sublimation der Hydrochloride.

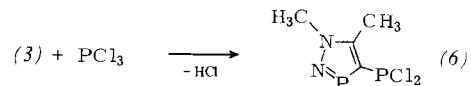


Tabelle 1. Chemische Verschiebungen δ (positiv zu tiefem Feld) und Kopplungskonstanten J [Hz] in CDCl₃ (Standard ³¹P-NMR: H₃PO₄; ¹H-NMR: TMS).

	(3) · HCl	(5) · HCl	(3)	(5)
$\delta^{31}\text{P}$	211.0	195.2	223.0	204.1
$\delta^1\text{H}(\text{NCH}_3)$	4.47 (d)	4.42 (d)	3.86 (d)	3.81 (d)
J_{PNNCH}	2.1	2.6	1.1	1.4
$\delta^1\text{H}(\text{CCH}_3)$	2.73 (d)		2.38 (d)	
J_{PCCCH}	1.7		1.8	
$\delta^1\text{H}(\text{CH})$	8.00 (d)		7.22 (d)	
J_{PCH}	40.2		32.0	

Die ³¹P-Tieffeldverschiebung von (3) und (5) (Tabelle 1) ist charakteristisch für σ²-Phosphole; sie erreicht fast die Werte von (2) und (4) (228.9 bzw. 204.4)^[1]. Während die HCl-Addition bei (2) und (4) zu einer weiteren Tieffeldverschiebung führt, bewirkt sie bei (3) und (5) Verschiebungen zu höherem Feld. Parallel dazu erweitert sich bei (2) und (4) durch die N-1-Protonierung der Bindungswinkel am Phosphor leicht^[2]; durch die N-2-Protonierung sollte er sich bei (3) und (5) verengen. Die Stellung der Methylgruppen wird durch die Phosphorkopplung gesichert. Die PCH-Kopplung in (3) ist erheblich kleiner als in (2) (43.7 Hz)^[1]; in den Hydrochloriden gleichen sich die Unterschiede erwartungsgemäß aus.

(3) läßt sich wie (2) durch PCl₃ an C-4^[3] zum Dichlorphosphinoderivat (6) [$\delta^{31}\text{P} = 230.5$ (σ²P), 157.0 (σ³P), $J_{\text{PCP}} = 52.0$ Hz] substituieren.



Vergleicht man die Molekülstruktur von (3) (Abb. 1)^[4] mit der von 2H-Diazaphospholen^[2, 5], so wird die Verschiebung der „Doppelbindung“ an der Verkürzung der PN- und

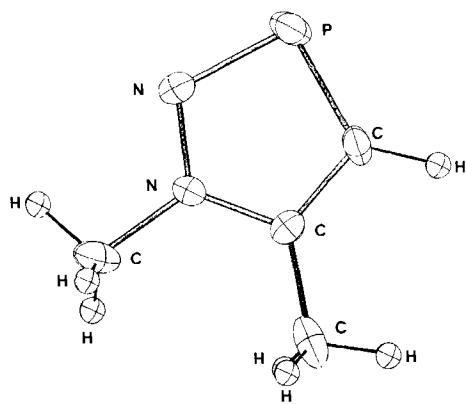


Abb. 1. 1,5-Dimethyl-1*H*-1,2,3*σ*²-diazaphosphol (3) im Kristall bei -130°C; Schwingungsellipsoide (außer bei H-Atomen) mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Bindungswinkel [°] und -längen [pm] im Ring:

NPC	92.9(2)	PN	165.4(3)
PCC	109.3(3)	PC	172.3(3)
CCN	110.6(3)	CC	138.1(5)
CNN	117.0(3)	CN	135.6(4)
NNP	110.2(2)	NN	133.0(4)

der Verlängerung der PC-Bindung durchaus erkennbar. Die Unterschiede (rund 2 pm) sind jedoch nur etwa so groß wie diejenigen zwischen den formelmäßigen C—N/C=N- bzw. C—C/C=C-Bindungen im Pyrazol^[16]; das deutet auf einen vergleichbaren Bindungsausgleich in den Diazaphospholen. In acyclischen *σ*²P-Systemen macht dagegen die P—N/P=N-Differenz rund 12 pm^[17], die P—C/P=C-Differenz rund 15 pm^[18] aus^[9].

Arbeitsvorschrift

43 g (0.5 mol) (1) werden mit 344 g (2.5 mol) PCl₃ umgesetzt (Vorschrift siehe^[11]). Das rohe Hydrochloridgemisch suspensiert man in 300 ml Benzol und gibt unter starkem Rühren 50.5 g Triethylamin zu. Nach 2 h wird das Triethylammoniumchlorid abgetrennt, das Benzol abgezogen und der Rückstand fraktioniert: 31.1 g (54 %) (2) bei 45–60°C/80–90 mbar; 6.7 g (12 %) (3) bei 40–50°C/10⁻³ mbar, Fp≈30°C.

Das in gleicher Weise aus 28 g (0.25 mol) Cyclopentanon-methylhydrazon und 172 g (1.25 mol) PCl₃ erhaltene Hydrochloridgemisch wird sublimiert: 17.6 g (40 %) (4)·HCl bei 60°C (Badtemperatur); 22.0 g (50 %) (5)·HCl bei 100°C (Badtemperatur)/10⁻³ mbar; Fp=156–158°C. (5) wird daraus wie vorstehend freigesetzt; Kp=82°C/0.2 mbar.

Eingegangen am 22. Februar 1979 [Z 206 b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 5771-02-8 / (2): 58298-51-4 / (3): 69991-36-2 / (3)·HCl: 69991-37-3 / (4)·HCl: 58298-52-5 / (5): 69991-38-4 / (5)·HCl: 69991-39-5 / PCl₃: 7719-12-2 / Cyclopentanon-methylhydrazon: 2646-33-5.

[1] J. Luber, A. Schmidpeter, Angew. Chem. 88, 91 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 111 (1976).

[2] P. Friedrich, G. Huttner, J. Luber, A. Schmidpeter, Chem. Ber. 111, 1558 (1978).

[3] J. Luber, A. Schmidpeter, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 887.

[4] Zelldaten bei -130°C: *a*=734.2(3), *b*=742.1(3), *c*=1102.5(6) pm, $\beta=103.40(2)^{\circ}$, $V=584 \cdot 10^6$ pm³, $Z=4$; Raumgruppe: P2₁/n; 920 unabhängige Reflexe, davon 815 beobachtet; $R_1=0.049$; Syntex-P2₁-Diffraktometer, Syntex-XTL-Programmssystem.

[5] V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, N. I. Shvetsov-Shilovskii, N. P. Ignatova, R. G. Bobkova, N. N. Melnikov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 211, 1101 (1973).

[6] T. La Cour, S. E. Rasmussen, Acta Chem. Scand. 27, 1845 (1973) und frühere Bestimmungen.

[7] S. Pohl, Angew. Chem. 88, 723 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 687 (1976); Z. Naturforsch. 32b, 1342 (1977).

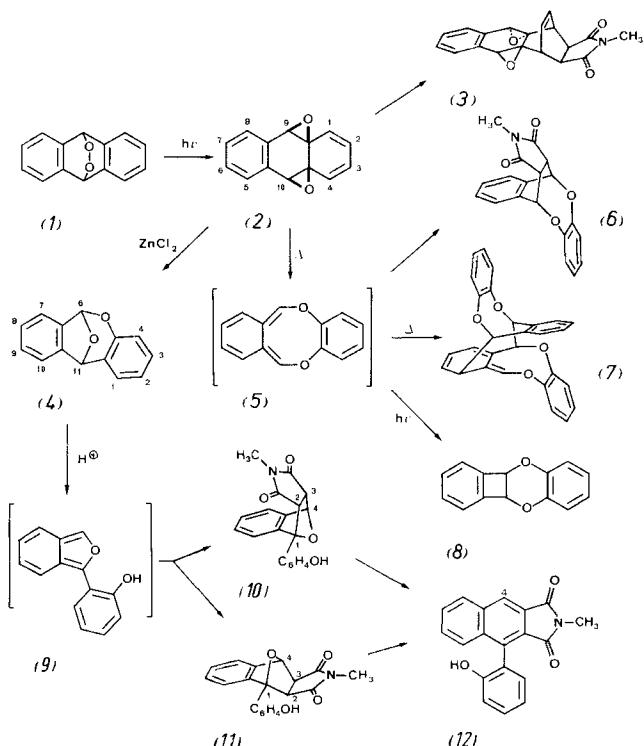
[8] G. Becker, O. Mundt, Z. Anorg. Allg. Chem. 443, 53 (1978).

[9] Gemessen an den Bindungslängen in acyclischen *σ*²P-Systemen sind in Azaphospholen die PN-Bindungen lang und die PC-Bindungen kurz.

syn-Anthracen-4a,10:9,9a-dioxid

Von Jean Rigaudy, Albert Defoin und Joëlle Baranne-Lafont^[*]
Professor Egbert Havinga zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Umlagerung von Epidioxiden (Endoperoxiden) zu Verbindungen mit zwei Epoxidgruppen ist in der Cycloalkadienchemie gut bekannt; die Reaktion kann thermisch oder photochemisch induziert werden^[11]. Auch thermolabile 1,4-Endoperoxide von Anthracenen (und Naphthalinen) mit Alkoxygruppen an den Brückenköpfen ergeben bei Bestrahlung isolierbare isomere Dioxide^[2]. Im Gegensatz dazu ließen sich Dioxide bei der Umlagerung von *meso*-Endoperoxiden (z. B. 9,10-Anthracen-endoperoxid) nicht isolieren, sondern nur mit Dienophilen wie *N*-Methylmaleinsäureimid (NMM) absangen. Ein Beispiel ist das recht instabile Dioxid, das aus 9,10-Diphenyl-9,10-anthracen-endoperoxid durch Photoisomerisierung^[3] entsteht, sowie vor allem das *syn*-Dioxid (2), das Primärprodukt der thermischen Isomerisierung von 9,10-Anthracen-endoperoxid (1). Bei der erforderlichen Reaktionstemperatur bildet (2) über den *o*-Chinodimethan-diether (5) das Dimer (7) oder den Tetracyclus (8)^[4].



Wir konnten jetzt das Dioxid (2) durch längere Bestrahlung von (1) mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 435$ nm erzeugen.

0.5 g (2.4 mmol) (1) in 120 ml wasserfreiem Benzol werden in einem wassergekühlten Pyrexgefäß bei 5–6°C 40 h mit einer Xenonlampe (Philips CSX 1600 W) bestrahlt; durch ein Filter (Schott GG 455) werden Wellenlängen unter $\lambda=435$ nm absorbiert^[5]. Nach der Bestrahlung setzt man etwas festes Natriumcarbonat zu, schüttelt, filtriert, kühlt bis zum Erstarren und

[*] Prof. Dr. J. Rigaudy, A. Defoin, J. Baranne-Lafont
Laboratoire de Recherches Organiques de l'ESPCI et de l'Université
Pierre et Marie Curie
10, rue Vauquelin, F-75231 Paris Cedex 05 (Frankreich)