

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) PCl_3 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, $\text{Fp} \approx 30^\circ\text{C}$.

Das in gleicher Weise aus 28 g (0.25 mol) Cyclopentanon-methylhydrazon und 172 g (1.25 mol) PCl_3 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; $\text{Fp} = 156\text{--}158^\circ\text{C}$. (5) wird daraus wie vorstehend freigesetzt; $\text{Kp} = 82^\circ\text{C}/0.2$ 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 / PCl_3 : 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, $\beta = 103.40(2)$, $V = 584 \cdot 10^6$ 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).

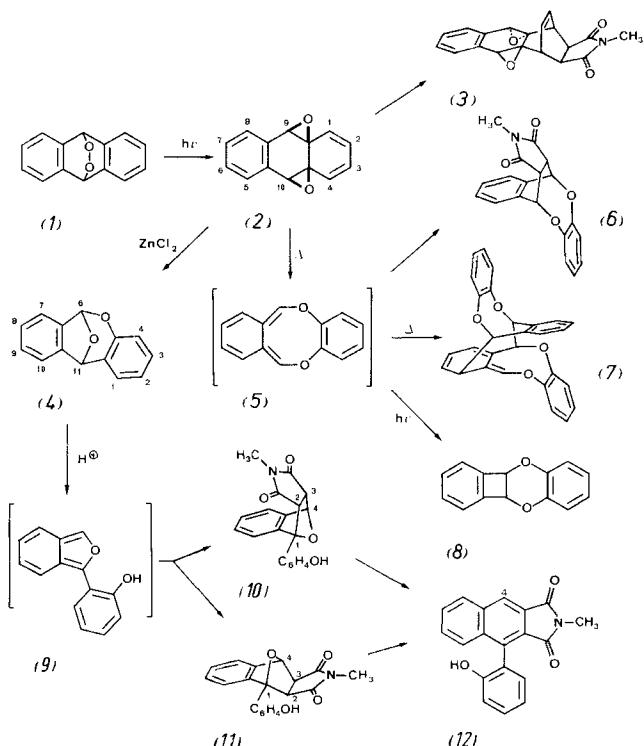
[8] G. Becker, O. Mundt, Z. Anorg. Allg. Chem. 443, 53 (1978).

[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)

zieht das Lösungsmittel bei 0.5 Torr ab. Die verbleibenden farblosen Schuppen werden zweimal mit kaltem Benzol und einmal mit kaltem Ether gewaschen; Ausbeute 0.39 g (78 %) Dioxid (2) (Tabelle 1). Das so erhaltene Produkt ist rein und kann bei -20°C aufbewahrt werden.

Tabelle 1. Physikalische Daten der neuen Verbindungen.

	Ausb. [%]	Fp [$^{\circ}\text{C}$]	UV [a] λ [nm] (log ϵ)	IR [cm^{-1}] [b]	$^1\text{H-NMR}$ (δ -Werte) [c]
(2)	78	145–150 (Zers.)	284.5 (3.49), 278.5 (3.51) 273 (3.48)		5.61 (H-1,4, m), 6.34 (H-2,3, m), 4.07 (H-9,10, s), 7.65 (H-5,8, m), 7.46 (H-6,7, m); $J_{1,2}=9.7$, $J_{1,3}=1.1$, $J_{1,4}=0.9$, $J_{2,3}=5.8$, $J_{5,6}=7.65$, $J_{5,7}=1.2$, $J_{5,8}=0.5$, $J_{6,7}=7.6$ Hz
(4)	55–68	100–101	285.5 (3.52), 278 (3.48)	1610, 1602, 1580	7.07, 6.82, 7.12, 6.69 (ABCD-Spektrum, H-1,2,3,4, m), 6.65 (H-6, s), 5.81 (H-11, s), 7.48, 7.26, 7.27 (H-7, (8,9), 10, m); $J_{1,2}=7.4$, $J_{1,3}=1.7$, $J_{1,4}=0.4$, $J_{2,3}=7.6$, $J_{2,4}=1.1$, $J_{3,4}=8.2$ Hz
(10)	34	188.5–189.5	283 (3.47), 276 (3.50)	3380, 3340, 1780, 1710, 1620	4.07, 4.00, 5.98 (ABX-Spektrum, H-2,3,4), 2.45 (N—Me, s), 7.55 (OH-2', s), 8.28 (H-6', m), 7.2 ± 0.2 (7H _{ar} , m); $J_{2,3}=8.5$, $J_{3,4}=5.9$ Hz
(11)	10	273–274	281 (3.35), 272.5 (3.40), 271 (3.39)	3420, 1765, 1680, 1610	3.95 (H-2, d), 3.23 (H-3, d), 5.91 δ (H-4, s), 2.98 (N—Me, s), 7.3 ± 0.4 (8H _{ar} , m); $J_{2,3}=6.8$, $J_{3,4}=0$ Hz
(12)	10–20	273–274	357 (3.61), 340 (3.51), 292 (3.93), 257 (4.77)	3360, 1758, 1710, 1610, 1600	8.38 (H-4, s), 3.15 (N—Me, s), 7.6 ± 0.5 (8H _{ar} , m)

[a] In Diethylether. [b] In Nujol. [c] In CDCl_3 ; TMS int.

Beim Eintropfen einer Lösung von (2) in siedendes Benzol bildet sich sofort das Dimer (7)^[4] (Ausbeute 70 %). In Gegenwart von NMM [1.1 mol pro mol (2)] erhält man dabei eine Mischung aus (3) (8 %) und (6) (79 %); die thermische Isomerisierung von (1) unter den gleichen Bedingungen führt zum gleichen Resultat^[4]. Die Halbwertszeit von (2) bei 28°C beträgt 6.5 h. (2) ist demnach weniger stabil als Benzoldioxid^[6].

Zusatz von Protonensäuren oder Lewis-Säuren zu (2) führt zur sofortigen Isomerisierung. So wird (2) von Pikrinsäure oder ZnCl_2 (in wasserfreiem Benzol) in das bicyclische Acetal (4) umgewandelt (Tabelle 1). Acetale dieses Typs sind bereits aus 9,10-disubstituierten 9,10-Anthracen-endoperoxiden erhalten worden^[7]. Starke Säuren (z. B. Trifluoressigsäure) isomerisieren (4) bei Raumtemperatur weiter zum instabilen Isobenzofuranderivat (9), das mit NMM in Chloroform [1.5 mol NMM pro mol (9)] als Mischung von *endo*- (10) und *exo*-Addukt (11) mit dem in-situ-Dehydratisationsprodukt (12) abgefangen werden kann^[8] (Tabelle 1).

Tabelle 2. Ausbeuten an isolierten Verbindungen bei der Photoisomerisierung von (1); $c=20$ mmol/l in Benzol, $10\text{--}15^{\circ}\text{C}$, Lichtquelle: Philips S.P. 500, $\lambda>435$ nm, Bestrahlungszeit 40 h. NMM = *N*-Methylmaleinsäureimid. An = Anthrachinon, Hy = 10-Hydroxyanthran.

Nr.	NMM [a](1)	Ausbeute [%]						
		(2)	(3)	(6)	(7)	(8)	An	Hy
1	3 [b]	—	—	94	2	—	3	1
2	3 [c]	9	—	64	1	—	4	—
3	0	—	60	13 [d]	—	—	4	6
4 [e]	0	—	83	7.5 [d]	—	—	2.5	2

[a] mol NMM pro mol (1). [b] NMM vor der Bestrahlung zugesetzt. [c] NMM nach der Bestrahlung zugesetzt. [d] Bei Zusatz von NMM zur Mutterlauge nach Isolierung von (2). [e] Bestrahlung bei $5\text{--}6^{\circ}\text{C}$, Lichtquelle: Xenonlampe Philips CSX 1600 W.

Die unter verschiedenen Bestrahlungsbedingungen erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Demnach verhalten sich *meso*-Acen-endoperoxide, z. B. (1) – sofern die Retrodien-Dissoziation keine Rolle spielt – thermisch und photochemisch weitgehend ähnlich wie Endoperoxide cyclischer Diene^[11].

Eingegangen am 28. November 1978 [Z 197]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 4741-24-6 / (2): 69961-07-5 / (3): 66964-85-0 / (4): 69927-54-4 /

(6): 42896-22-0 / (7): 67042-83-5 / (8): 42896-18-4 / (10): 69927-55-5 / (11): 69979-94-8 / (12): 69927-56-6.

[1] W. Adam, Angew. Chem. 86, 683 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 619 (1974).

[2] J. Rigaudy, N. C. Cohen, Nguyen Kim Cuong, C. R. Acad. Sci. 264 C, 1851 (1967); J. Rigaudy, C. Delétang, J. J. Basselier, ibid. 268 C, 344 (1969).

[3] J. Rigaudy, C. Brelière, P. Scribe, Tetrahedron Lett. 1978, 687.

[4] J. Rigaudy, J. Baranne-Lafont, A. Defoin, Nguyen Kim Cuong, C. R. Acad. Sci. 280 C, 527 (1975); Tetrahedron 34, 73 (1978); A. Defoin, J. Baranne-Lafont, J. Rigaudy, J. Guillhem, ibid. 34, 83 (1978).

[5] Mit Wellenlängen unter $\lambda=435$ nm entstehen aus (1) statt (2) hauptsächlich Anthrachinon und dessen Derivate (N. Sugiyama, M. Iwata, M. Yoshioka, K. Yamada, H. Aoyama, Chem. Commun. 1968, 1563). In Lösungsmitteln wie Toluol, Aceton, Tetrahydrofuran, CH_2Cl_2 oder CS_2 nimmt die Ausbeute an (2) zugunsten dieser Verbindungen stark ab.

[6] H.-J. Altenbach, E. Vogel, Angew. Chem. 84, 985 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 937 (1972); die für 28°C berechnete Halbwertszeit von *syn*-Benzoldioxid beträgt 112 h.

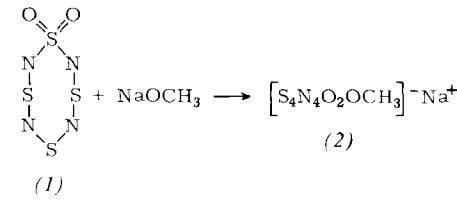
[7] a) J. Rigaudy, M. Moreau, Nguyen Kim Cuong, C. R. Acad. Sci. 274 C, 1589 (1972); b) J. Rigaudy, D. Sparfel, Tetrahedron 34, 113 (1978); c) 34, 2263 (1978). Die Struktur von (4) wurde durch Vergleich der spektralen Daten mit denen des 6,11-Dimethylderivats [7a] und des Naphthacen-Homologen [7b] gestützt.

[8] Die Konfiguration von (10) und (11) wurde durch Vergleich der NMR-Daten mit denen analoger Verbindungen abgeleitet; vgl. R. N. Warrener, J. Am. Chem. Soc. 93, 2346 (1971); M. P. Cava, N. M. Pollack, O. A. Mamer, M. J. Mitchell, J. Org. Chem. 36, 3932 (1971); U. E. Wiersum, C. D. Eldred, P. Vrijhof, H. C. van der Plas, Tetrahedron Lett. 1977, 1741.

Ein SN-Ring mit Schwefelatomen der Koordinationszahlen 2, 3 und 4 durch nucleophile Substitution^[**]

Von Herbert W. Roesky, Michael Witt, Bernt Krebs und Hans Jürgen Korte^[*]

Obwohl die Chemie der cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen seit langem untersucht wird, blieben Hinweise auf



[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. M. Witt
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
Prof. Dr. B. Krebs, Dipl.-Chem. H. J. Korte
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.