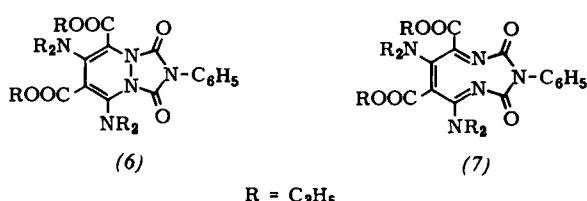


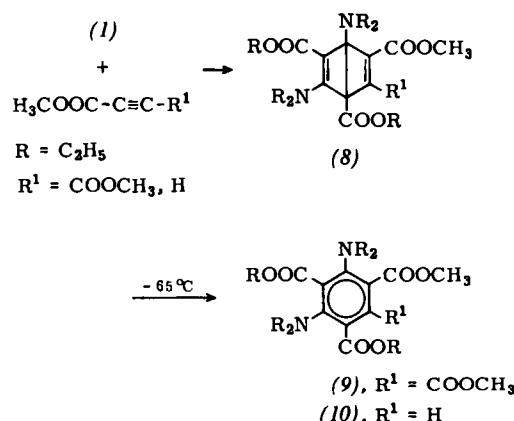
Mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion vereinigt sich (1) bei -80°C zu einem kristallinen, farblosen 1:1-Addukt [(6) oder (7)].



Von (7) würde man eine Absorption im sichtbaren Bereich erwarten. Da das Addukt jedoch farblos ist ($\lambda_{\text{max}} = 282\text{ nm}$), schreiben wir ihm die Struktur (6) zu. Der Versuch, (6) durch Erhitzen in (7) überzuführen, schlug fehl.

(1) addiert auch *N*-Phenylmaleinimid zu einem 1:1-Addukt (zitronengelbe Nadeln, $\text{Fp} = 140^{\circ}\text{C}$), dessen Struktur wahrscheinlich der von (6) entspricht.

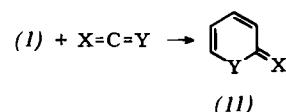
Die Umsetzung von (1) mit Acetylenen bietet sich als Möglichkeit zur Gewinnung von „push-pull“-substituierten Dewar-Benzolen an. Fügt man zu einer Lösung von (1) in THF bei -65°C Acetylendicarbonäure-dimethylester, so wird die Lösung einige Sekunden tiefrot, danach schwach gelb. Aus ihr läßt sich in 89% Ausbeute ein gelbliches Öl ($n_D^{23} = 1.5033$) isolieren, bei dem es sich nach Elementaranalyse und Molekulargewicht (osmometrisch) um ein 1:1-Addukt handelt. Seine thermische Stabilität (es widersteht längerem Erhitzen auf 100°C) und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (die Esteräthylgruppen unterscheiden sich nur wenig voneinander) sprechen für die Struktur (9).



Analog läßt sich (1) auch mit Propiolsäure-äthylester umsetzen. Die chemische Verschiebung des Signals des Ringprotons [$\tau = 2.0$ (in CDCl_3)] offenbart den aromatischen Charakter des Reaktionsprodukts (10). Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist weiterhin zu entnehmen, daß das Addukt jeweils zwei gleiche Ester- und Diäthylaminogruppen beherbergt und damit Struktur (10) besitzen muß. Daraus folgt, daß die Additionsrichtung des Propiolsäureesters an (1) einheitlich ist. Dies zwingt, wenn man sterische Effekte als unbedeutend betrachtet, zur Annahme einer dipolaren Zwischenstufe oder eines stark polaren Übergangszustandes. – Durch die Symmetrie des Addukts (10) wird erneut bewiesen, daß die beiden Diäthylamino- und die beiden Estergruppen im Cyclobutadien (1) nicht benachbart sind, sondern die 1,3- bzw. 2,4-Positionen besetzen.

Die Dewar-Benzol-Zwischenstufe (8) ließ sich selbst bei -46°C nicht NMR-spektroskopisch nachweisen. Die im Vergleich zu anderen Dewar-Benzolen ungewöhnliche Instabilität von (8) lehrt erneut, daß der Wert von Orbitalsymmetrievergleichungen bei polaren Systemen begrenzt ist. Mit einem von *H. U. Wagner*^[3] entwickelten HMO-Modell läßt sich die schnelle Valenzisomerisierung von (8) in (9) erklären.

Mit Heterokumulen reagiert (1) bei Raumtemperatur unter Bildung sechsgliedriger cyclischer 1:1-Addukte (11).



Heterokumulen	Fp (°C)	Ausb. (%)	(11) IR (cm⁻¹)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$	100-101	85	1715, 1630, 1510, 1190
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$	94	70	1730, 1580, 1500
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCNC}_6\text{H}_5$	114-116	78	1660, 1680, 1500
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCO}$	75	90	1679, 1650, 1600, 1560

Eingegangen am 24. November 1970 [Z 308b]

[*] Prof. R. Gompper und Dr. G. Seybold
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

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

[1] R. Gompper u. G. Seybold, Angew. Chem. 80, 804 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 824 (1968).

[2] R. Gompper u. G. Seybold, Angew. Chem. 83, 44 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 1 (1971).

[3] H. Müller, Dissertation, Universität München 1970.

[4] R. Gompper, W. Elser u. H. Müller, Angew. Chem. 79, 473 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 453 (1967).

[5] H. U. Wagner, unveröffentlicht.

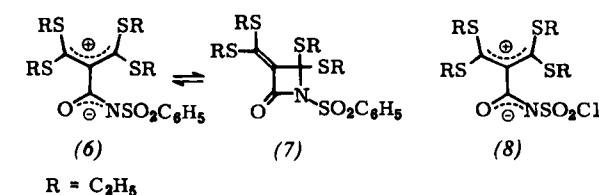
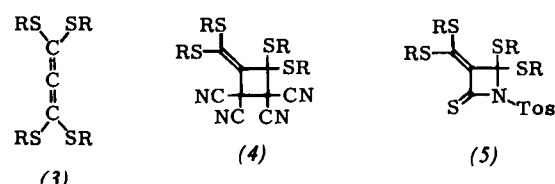
Nachweis von Dipolen bei Cycloadditionen an Allene

Von Rudolf Gompper und Dietrich Lach^[*]

In Zusammenhang mit Versuchen^[1], Dipole des Typs (1) und (2) als Zwischenprodukte von Cycloadditionen an Allene und



Heterokumule nachzuweisen und zu isolieren, haben wir neben anderen „elektronenreichen“ Allenen auch Tetraakis(äthylthio)allen^[2] (3) mit Tetracyanäthylen sowie Sulfonylisocyanaten und -isothiocyanaten umgesetzt. Da vor kurzem das



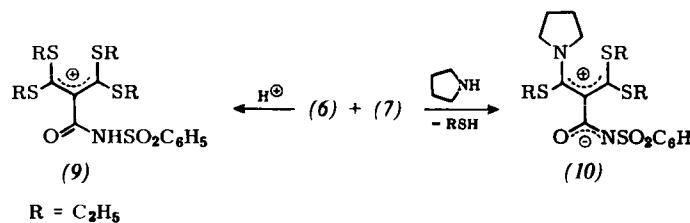
Addukt aus Tetramethoxyallen und Tetracyanäthylen beschrieben worden ist^[3], soll über einen Teil unserer Versuche mit (3) berichtet werden. Mit den genannten Reaktionspartnern erhielten wir die 1:1-Addukte (4)–(8) (s. Tabelle).

Verb.	¹ H-NMR [a]	IR (cm ⁻¹)
(4)	8.67 (12H/M), 7.00 (8H/M)	2970 s, 2250 w, 1575 ss (KBr)
(5)	8.69 (12H/M), 7.05 (8H/M), 7.57 (3H/S), 2.67 (2H/D), 2.10 (2H/D)	2970 m, 1600 m, 1546 ss, 1533 ss (KBr)
(6) + (7)	8.80 (12H/T), 7.18 (8H/Q), 2.15 (5H/M)	2970 m, 1775 ss, 1610 s (KBr u. CHCl ₃)
(8)	8.54 (12H/T), 6.63 (8H/Q)	1630 s (Nujol)
(9)	8.54 (12H/T), 6.63 (6H/Q), 2.04 (5H/M)	1680 s (CHCl ₃ /HCl)
(10)	8.8 (3H/T), 8.75 (6H/T) 7.73 (4H/M), 7.10 (2H/Q), 7.07 (4H/Q), 6.29 (5H/M), 2.30 (5H/M)	2995 m, 1612 ss, 1590 ss (KBr)

[a] Intern TMS, τ -Werte in ppm, CDCl₃ als Lösungsmittel, bei (9) CDCl₃/CF₃CO₂D.

Die Spektren der Verbindungen (4) und (5) stehen mit der Vierringstruktur in Einklang. Für das Produkt aus (3) und Benzolsulfonylisocyanat kommt aufgrund des IR-Spektrums ebenfalls eine cyclische Struktur – (7) – in Betracht. Dagegen spricht jedoch das NMR-Spektrum. Kühlte man eine Lösung des Produkts in CDCl₃ auf –60 °C ab, so treten anstelle des Quadrupletts zwei schwach strukturierte Signale bei τ = 6.82 ppm und τ = 7.67 ppm (Intensitätsverhältnis 1:1) auf, zugleich wird das Signal der Methylprotonen bei τ = 8.80 ppm unscharf. Daraus ist zu schließen, daß bei –60 °C der viergliedrige Ring (7) und bei Raumtemperatur ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht zwischen (6) und (7) vorliegt, das überwiegend (7) enthält. Aus der Lösungsmittelabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums von (6) + (7) wird abgeleitet, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung (6) ⇌ (7) in unpolaren Lösungsmitteln abnimmt.

Durch Säuren wird (6) ⇌ (7) zu (9) protoniert; mit Pyrrolidin entsteht unter Abspaltung von Äthanthoniil der neue Dipol (10) (Spektren s. Tabelle). Die Bildung von (10) erklärt sich aus der gegenüber (6) besseren Stabilisierung der positiven Ladung.



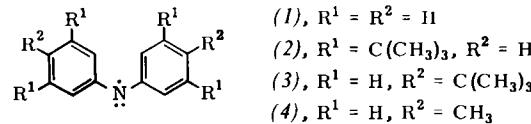
Bei der Einwirkung von Chlorsulfonylisocyanat auf (3) resultiert nur der Dipol (8). Hier macht sich die im Vergleich zu (6) bessere Stabilisierung der negativen Ladung bemerkbar.

Eingegangen am 26. November 1970 [Z 308c]

Diphenylaminyl^[1]

Von Franz A. Neugebauer und Stephan Bamberger^[*]

Tetraphenylhydrazin dissoziiert bei 100 °C oder bei Bestrahlung mit UV-Licht in Diphenylaminyl-Radikale (1)^[2]. Abspaltungsreaktionen (mit NO, Triphenylmethyl^[2]) sichern zwar das Auftreten von (1), doch war ein aufgelöstes ESR-Spektrum dieses Radikals bisher nicht erhalten worden^[3]. Dies gelang uns jetzt bei der Bestrahlung einer 0.2 M benzolischen Tetraphenylhydrazin-Lösung mit einer 1000 W-Hg-Hochdruck-Lampe im Durchlauf (Abb. 1). Unter gleichen Bedingungen sind auch die



ESR-Spektren der Diarylaminyle (2) (Abb. 2), (3) und (4) aufgenommen worden. Das ESR-Spektrum von (4) ist identisch mit dem ESR-Spektrum, das bei der thermischen Dissoziation (90 °C) von Tetra-p-tolylhydrazin beobachtet wird^[1].

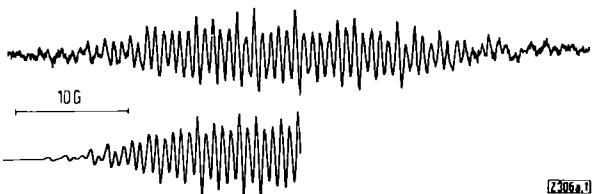


Abb. 1. ESR-Spektrum des Diphenylaminyls (1) in Benzol; darunter simuliert (Linienbreite 0.35 G).

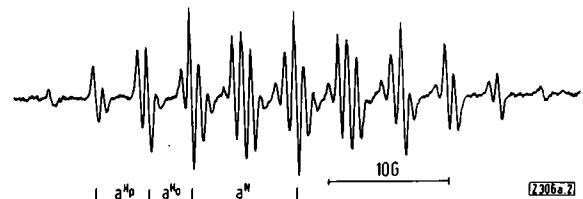


Abb. 2. ESR-Spektrum des Bis(3,5-di-tert.-butyl-phenyl)aminyls (2) in Benzol.

Tabelle 1. Kopplungskonstanten (in Gauß) der Aminyle (1), (2), (3) und (4) in Benzol.

Verb.	^a N	^a H _o	^a H _m	^a H _p
(1)	8.9	3.70	1.49	4.34
(2)	8.8	3.66	—	4.37
(3)	8.7	3.7	1.5	—
(4)	8.7	3.6	1.4	4.7 (H _{CH₃})

Aus den ESR-Kopplungskonstanten (Tabelle 1) des Diphenylaminyls läßt sich berechnen^[4,5], daß das ungepaarte Elektron im Diphenylaminyl zu ungefähr 60% in den Phenylresten de-

Position	Gef. [4,5] [a]	Ber. ^[7] [b]	Ber. ^[7] [c]
N	0.311	0.3963	0.3682
C-1	—	-0.0066	0.0041
C-2, C-6	0.156	0.1306	0.1288
C-3, C-5	0.063	-0.0451	-0.0436
C-4	0.183	0.1375	0.1414

[a] $\alpha^H = -23.7\beta_C$; $\alpha^N = 28.6\beta_N$.
 [b] $\beta_{CN} = \beta_{CC}$; $\alpha_N = \alpha_C + 1.2\beta_{CC}$; $\lambda = 1.2$.
 [c] $\beta_{CN} = \beta_{CC}$; $\alpha_N = \alpha_C + 1.3\beta_{CC}$; $\lambda = 1.2$.

[*] Prof. Dr. R. Gompper und Dipl.-Chem. D. Lach
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[1] R. Gompper, Angew. Chem. 81, 348 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 312 (1969).

[2] G. A. Wildschut, L. Brandsma u. J. F. Arens, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 1132 (1969).

[3] R. W. Hoffmann u. W. Schäfer, Angew. Chem. 82, 700 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 733 (1970).