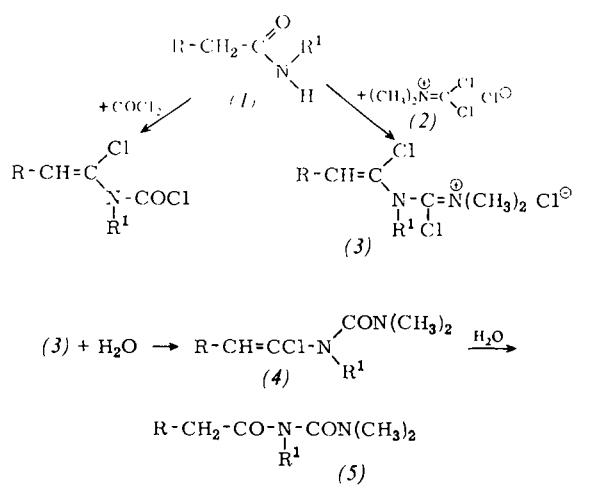


## Reaktion von sekundären Acetamiden mit N-Dichlormethylen-N,N-dimethylammoniumchlorid<sup>[1]</sup>

Von Zdenek Janousek, Juliette Collard und Heinz Günter Viehe<sup>[\*]</sup>

Sekundäre Acetamide der allgemeinen Formel (1) reagieren mit Phosgenimoniumchlorid (2) unter Bildung der neuartigen Chlorformamidiniumsalze (3). Phosgen selbst reagiert ähnlich<sup>[2]</sup>.



Die Verbindungen (3) sind im allgemeinen gelbliche, stabile Salze (Tabelle 1). Bei ihrer Hydrolyse bilden sich zuerst die *N*-(1-Chloralkenyl)harnstoffe (4) und dann die

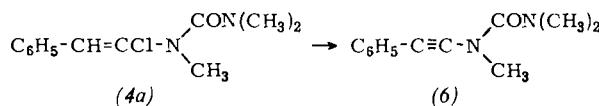


Tabelle 1. Eigenschaften einiger Verbindungen vom Typ (3).

R	R <sup>1</sup>	Ausb. (%)	Fp. (°C)	NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS = 0) δ (ppm)
(3a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	97	82–85 3.74 (9H/s), 7.47, 7.80 (6H/2 mult.)
(3b)	Cl	CH <sub>3</sub>	85	154 3.76 (3H/s), 3.78 (6H/s), 8.11 (1H/s)
(3c)	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —		86	fl. 6.23 (1H/t), 4.16 (2H/t), 3.78 (6H/s), 1.7–2.6 (6H/br.)
(3d)	H	CH <sub>3</sub>	90	fl. 3.80 (6H/s), 3.89 (3H/s), 5.90 (1H/d), 6.41 (1H/d)

*N*-Acylharnstoffe (5), während mit Schwefelwasserstoff die entsprechenden Dithioverbindungen entstehen. Die Verbindungen (4) haben Interesse als Ausgangsstoffe für die Synthese der bisher unbekannten Äthinylharnstoffe (6). Sie bilden sich aus (4) bei der Einwirkung von Kalium-tert.-butanolat in wasserfreiem Tetrahydrofuran. (6). R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ist eine farblose, stabile und destillierbare Flüssigkeit. Ihre chemischen Eigenschaften sind ähnlich denen der kürzlich beschriebenen *N*-Alkinylamide<sup>[3]</sup>.

### Synthese der Verbindungen (3):

1 mol Acetamid (1) und 2 mol (2) werden bis zur Auflösung von (2) in Chloroform unter Rückfluß gekocht (30 bis 60 min). Dann wird eingedampft und der Rückstand mit Äther gewaschen, um das als Nebenprodukt gebildete Dimethylcarbamoylchlorid zu entfernen.

[\*] Dr. Z. Janousek, J. Collard und Prof. Dr. H. G. Viehe  
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain  
96, Naamsestraat, B-3000 Louvain (Belgien)

### Hydrolyse von (3a) zu (4a):

2.5 g (3a) (ca. 8.54 mmol) werden so zu 10 ml einer gerührten Suspension von NaHCO<sub>3</sub> in Wasser gegeben, daß die Lösung etwa neutral bleibt. Nach ungefähr 5 min wird das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert, der Extrakt über Kaliumcarbonat getrocknet und eingedampft. Ausbeute: 1.8 g (88.5%) von (4), R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>.

### Hydrolyse von (3a) zu (5a):

Die Lösung von (3a) [aus 10 g (67 mmol) (1)] in 40 ml Chloroform behandelt man 2 Std. mit 10 ml Wasser und überschüssigem NaHCO<sub>3</sub>. Die organische Phase wird abgetrennt und über Kaliumcarbonat getrocknet. Destillative Fraktionierung ergibt 10.1 g (71%) (5a), Kp=135°C/0.2 Torr.

### Dehydrochlorierung von (4a) zu (6):

0.176 g (1.55 mmol) Kalium-tert.-butanolat in 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden bei Raumtemperatur zur gerührten Lösung von 0.37 g (1.55 mmol) (4a) in 2.5 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach 10 min fügt man 10 ml wasserfreien Äther hinzu und röhrt noch 30 min. Danach wird der Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt; der Rückstand [0.2 g (64%) (6)] destilliert bei 40°C/0.04 Torr als farbloses, stabiles Öl.

Eingegangen am 6. Juli 1972 [Z 683b]

[1] Iminon-Chemie, 5. Mitteilung. - 4. Mitteilung: H. G. Viehe, Th. van Vye u. Z. Janousek, Angew. Chem. 84, 991 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 10 (1972).

[2] U. H. Ottenheim u. J. W. Garritsen, British Pat. 901169 (1962); Chem. Abstr. 58, 6810 (1963); H. Ulrich: The Chemistry of Imidoxy Halides. Plenum Press, New York 1968, S. 207.

[3] H. G. Viehe, Vortrag beim Nottingham Symposium on Acetylenes, July 1971; E. Goffin u. Y. Legrand, Dissertationen, Universität Löwen, in Vorbereitung.

## Photoelektronenspektroskopie und Konjugation – Direkter Beweis der ungewöhnlichen Sequenz der beiden obersten besetzten π-Molekülorbitale im Phosphorin(Phosphabenzol)- und Arsenin(Arsabenzol)-System<sup>[1]</sup>

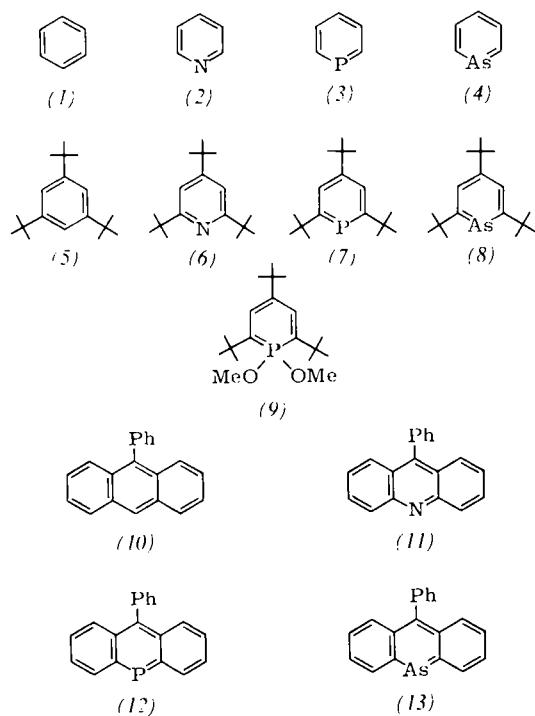
Von Werner Schäfer, Armin Schweig, Friedrich Bickelhaupt und Hans Vermeer<sup>[\*]</sup>

1970 entdeckten wir<sup>[2]</sup> durch Modellrechnungen<sup>[3]</sup> an Phosphorin (3) die verglichen mit Pyridin (2) ungewöhnliche Sequenz der beiden obersten besetzten π-Molekülorbitale: b<sub>1</sub>(π) als HOMO („highest occupied MO“) vor

[\*] Prof. Dr. A. Schweig und Dipl.-Chem. W. Schäfer  
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität  
355 Marburg, Biengenstraße 12

Prof. Dr. F. Bickelhaupt und Drs. H. Vermeer  
Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit  
De Laarssestraat 174, Amsterdam-Z (Niederlande)

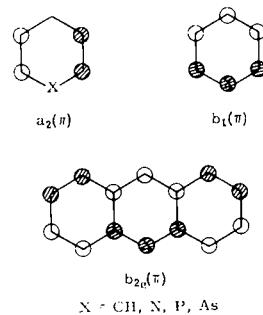
$a_2(\pi)$  (d. h.  $\pi$ -MO mit Bauch am Heteroatom energiereicher als  $\pi$ -MO mit Knoten, vgl. die Darstellung der beiden MOs). In zwei nachfolgenden Arbeiten<sup>[4, 5]</sup> konnten wir durch vergleichende photoelektronen(PE)-spektroskopische Untersuchungen an 2,4,6-Tri-tert.-butylpyridin (6)<sup>[6]</sup>, 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin (7)<sup>[6]</sup> und 1,1-Dimethoxy-2,4,6-tri-tert.-butylphosphorin (9)<sup>[7]</sup> diese bisher einzigartige heterocyclische MO-Sequenz sehr wahrscheinlich machen. Im folgenden beschreiben wir nun anhand der PE-Spektren von 9-Phenylanthracen (10), 9-Phenylacridin (11), 10-Phenyldibenzo[*b,e*]phosphorin (10-Phenyl-9-phosphaanthracen) (12)<sup>[8]</sup> und 10-Phenyldibenzo[*b,e*]-arsenin (10-Phenyl-9-arsaanthracen) (13)<sup>[9]</sup> einen eindeutigen Beweis für die Richtigkeit der vorgeschlagenen Sequenz im Phosphorin (3)<sup>[10, 11]</sup> und erweitern gleichzeitig unsere Betrachtungen und Schlüsse auf das Arsenin (4)<sup>[10, 11]</sup>.



Die Sechsring-Systeme (1) bis (9) haben zum Beweis der MO-Sequenzumkehr beim Übergang von den Azabenzenolen (2) und (6) zu den Phospha- und Arsabenzolen (3), (4) und (7) bis (9) zwei prinzipielle Nachteile: 1. Die beiden Ausgangs-MOs  $e_{1g}(\pi)$  in (1) sowie  $e''(\pi)$  in (5) sind entartet, und 2. wir wissen a priori nicht (aus mangelnder Erfahrung mit den neuartigen Systemen), wie sich die Orbitalenergien der MOs  $b_1(\pi)$  und  $a_2(\pi)$  unter Wirkung der Phosphor- bzw. Arsen-Ringatome in den Phospha- bzw. Arsabenzolen ändern (anders sind die Verhältnisse bei Azabenzenol, wo durch lange Erfahrung die Wirkung der Aza-Substitution geklärt ist).

Diese Probleme (welche nur Indizienbeweise zulassen) können vermieden werden (und ein direkter Beweis wird möglich), wenn es gelingt, ein nicht entartetes MO eines benzenoiden Kohlenwasserstoffs zu finden, das die folgenden Bedingungen erfüllt: 1. Aus Symmetrie- oder topologischen Gründen muß bekannt sein, daß dieses MO an einem herausgegriffenen Atom einen Bauch hat; 2. dieser Bauch muß sich ohne Vorzeichenwechsel auf die beiden Nachbaratome erstrecken (beide Bedingungen machen dieses MO dem „ $b_1(\pi)$ -MO“ in Benzol verwandt); 3. von dem

gewählten benzenoiden Kohlenwasserstoff können durch Substitution an dem herausgegriffenen Atom die Aza-, Phospha- und Arsa-Homologen erhalten werden; 4. das



gewählte Test-MO muß experimentell sowohl am Kohlenwasserstoff als auch an den abgeleiteten Heterocyclen getrennt von allen anderen MOs und ohne Sequenzänderungen in der untersuchten Reihe zu beobachten sein.

Diese vier Bedingungen erfüllt in idealer Weise das  $b_{2g}(\pi)$ -HOMO in den Anthracen-Derivaten (10) bis (13)<sup>[12, 13]</sup> (vgl. die Darstellung dieses MOs). Der Vergleich der HOMO-Ionisierungspotentiale (IP) der Verbindungen (10) bis (13) mit den IP-Werten der nach früheren Arbeiten<sup>[2, 4, 5]</sup> wahrscheinlichen  $b_1(\pi)$ -MOs ( $e_{1g}(\pi)$  in (1) und  $e''(\pi)$  in (5)) in den Verbindungen (1) bis (4) oder (5) bis (7) beweist daher bei gleichartigem Verhalten die Sequenzumkehr, bei verschiedenartigem Verhalten widerlegt er sie.

Abbildung 1 zeigt die PE-Spektren von (10) bis (13). In Abbildung 2 sind die IP-Werte der wahrscheinlichen  $b_1(\pi)$ -MOs ( $e_{1g}(\pi)$  in (1) und  $e''(\pi)$  in (5)) von (1) bis (4)

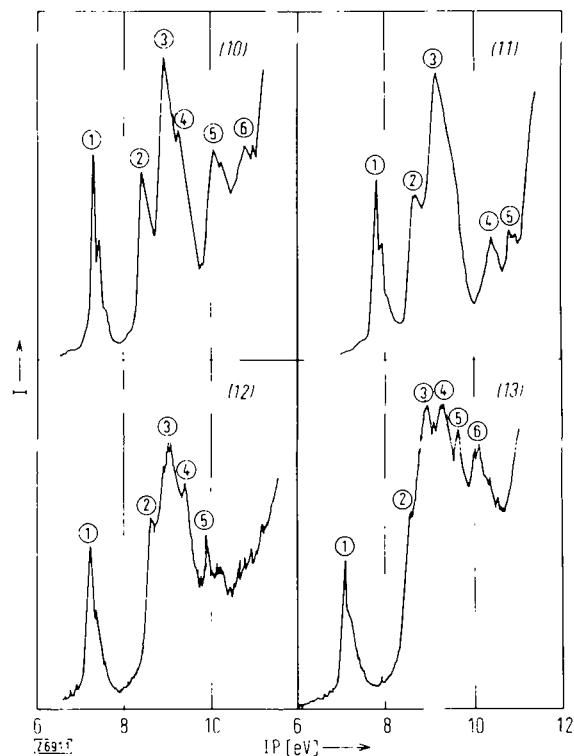


Abb. 1. Photoelektronenspektren [18] von 9-Phenylanthracen (10), 9-Phenylacridin (11), 10-Phenyl-9-phosphaanthracen (12) und 10-Phenyl-9-arsaanthracen (13). Die vertikalen Ionisierungspotentiale (in eV) sind: für (10): ① 7.25, ② 8.45, ③ 9.00, ④ 9.25, ⑤ 10.05, ⑥ 10.80; für (11): ① 7.80, ② 8.65, ③ 9.15, ④ 10.40, ⑤ 10.85; für (12): ① 7.25, ② 8.65, ③ 9.00, ④ 9.30, ⑤ 9.90; für (13): ① 7.05, ② 8.60, ③ 8.95, ④ 9.25, ⑤ 9.70, ⑥ 10.10 [19].

(9.24<sup>[14]</sup>, 10.5<sup>[15]</sup>, 9.1<sup>[16]</sup> und 8.7<sup>[16]</sup> eV) einerseits und andererseits von (5) bis (7) (8.15, 9.3<sup>[4]</sup> und 8.0<sup>[4]</sup> eV) gegen die HOMO-IPs von (10) bis (13) (7.25, 7.80, 7.25 und 7.05 eV) aufgetragen. In beiden Fällen ergeben sich sehr

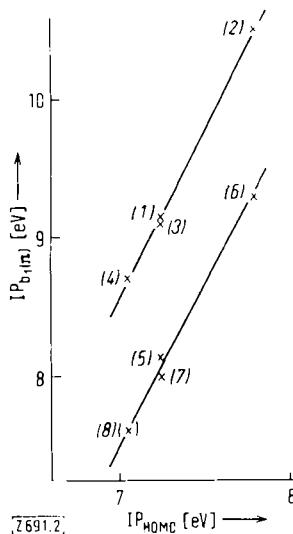


Abb. 2. Korrelation zwischen den Ionisierungspotentialen der nach vorangegangenen Arbeiten [2.4.5] wahrscheinlichen  $b_1(\pi)$ -MOs ( $\epsilon_{1g}$  bei (1) und  $\epsilon''$  bei (5)) in den Sechsring-Systemen (1) bis (8) (Ordinate) und den HOMO-Ionisierungspotentialen der Anthracen-Systeme (10) bis (13) (Abszisse).

gute Korrelationen, und die beiden Geraden laufen streng parallel<sup>[17]</sup>. Diese Ergebnisse beweisen zum ersten Mal direkt und zweifelsfrei, daß die bisher einzigartige MO-Sequenz  $\pi$ -MO mit Bauch am Heteroatom ( $b_1(\pi)$ ) energiereicher als  $\pi$ -MO mit Knoten am Heteroatom ( $a_2(\pi)$ ) – im Phosphorin- sowie im Arsenin-System tatsächlich vorliegt.

Eingegangen am 3. August 1972 [Z 691]

[1] 15. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

14. Mitteilung: A. Schweig, U. Weidner u. G. Manuel, Angew. Chem. 84, 899 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 837 (1972).

[2] H. Oehling u. A. Schweig, Tetrahedron Lett. 1970, 4941.

[3] CNDO/2-Methode, vgl.: J. A. Pople u. D. L. Beveridge: Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill, New York 1970.

[4] H. Oehling, W. Schäfer u. A. Schweig, Angew. Chem. 83, 723 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 656 (1971).

[5] A. Schweig, W. Schäfer u. K. Dimroth, Angew. Chem. 84, 636 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 631 (1972).

[6] K. Dimroth u. W. Mach, Angew. Chem. 80, 489 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 460 (1968).

[7] W. Mach, Dissertation, Universität Marburg 1968.

[8] P. de Koe u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 80, 912 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 889 (1968).

[9] H. Vermeer u. F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1970, 3255.

[10] A. J. Ashe, III, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3293 (1971).

[11] Inzwischen liegt auch eine ab-initio-Berechnung von (3) vor (von D. T. Clark), und die Verbindungen (3) und (4) wurden gemessen (von E. Heilbronner); die unveröffentlichten Resultate [16] beider Untersuchungen sind eine willkommene Bestätigung unserer Ergebnisse.

[12] Wir haben sichergestellt, daß die Phenylgruppe in 9-Phenylanthracen (10) ohne Einfluß auf die Resultate dieser Arbeit ist. Für Anthracen haben wir die vertikalen Ionisierungspotiale (in eV) für die ersten vier PI-Banden gemessen: (1) 7.40, (2) 8.55, (3) 9.15 und (4) 10.30. Die Phenylgruppe erniedrigt das HOMO-IP unwesent-

lich um 0.15 eV. Die inzwischen ebenfalls von anderen Arbeitsgruppen: H. D. Eland, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 9, 214 (1972) und P. A. Clark, F. Brogli u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 55, 1416 (1972) gemessenen IPs von Anthracen stimmen sehr gut mit unseren Werten überein.

[13] Die Anthracen-Derivate haben gegenüber den Benzol-Derivaten einen weiteren wesentlichen Vorteil: Durch Vergleich der HOMO-Photoelektronenbanden von (10) und den Heterohomologen (11) bis (13) ist eindeutig sichergestellt, daß Bande (1) bei (11) bis (13) nicht durch Ionisation der freien Elektronenpaare an den Heteroatomen zustandekommen kann. Ein solcher direkter Beweis ist in der Sechsring-Reihe nicht möglich.

[14] A. D. Baker, D. P. May u. D. W. Turner, J. Chem. Soc. B 1968, 22; D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker u. C. R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley-Interscience, London 1970.

[15] R. Gleiter, E. Heilbronner u. V. Hornung, Angew. Chem. 82, 878 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 901 (1970).

[16] E. Heilbronner, persönliche Mitteilung.

[17] Für das noch nicht synthetisierte Arsenin (8) erwarten wir nach Abb. 2 für das HOMO-IP 7.5 bis 7.6 eV.

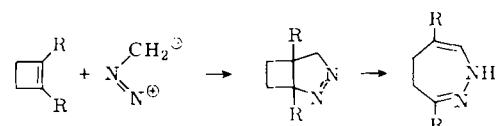
[18] Die He-I-(584 Å)-Photoelektronenspektren wurden mit dem PS-16-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England), aufgenommen.

[19] Über Untersuchungen zur Zuordnung der hier nicht diskutierten höheren PE-Banden wird später berichtet werden.

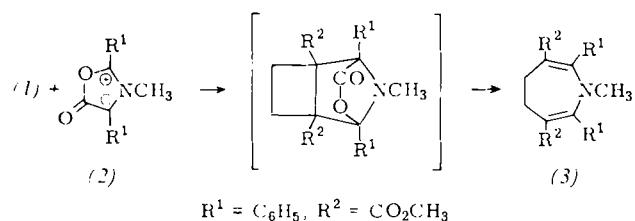
## Synthese siebengliedriger Heterocyclen aus Cyclobutenen und 1,3-Dipolen

Von Hans-Dieter Martin und Mirko Hekman<sup>[\*]</sup>

Durch Addition von Diazomethan an Cyclobutene (1) und anschließende Spaltung der inneren  $\sigma$ -Bindung des Adduktes erhält man siebengliedrige Heterocyclen nach dem Schema 4+3→7<sup>[1]</sup>.



Wir berichten nun über die Umsetzung von Cyclobutenen (1) mit dem mesoionischen Oxazolon (2)<sup>[2]</sup>, die zu Dihydroazepinen (3) führt. [(3): NMR (CCl4):  $\delta = 2.32$  ppm (3H, S), 2.86 (4H, S), 3.22 (6H, S), 7.33 ppm (10H, M). – UV in CH3CN:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 241$  (17400), 307 nm (9100). – Fp = 120 °C].



(3H, S), 2.86 (4H, S), 3.22 (6H, S), 7.33 ppm (10H, M). – UV in CH<sub>3</sub>CN:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 241$  (17400), 307 nm (9100). – Fp = 120 °C].

Das noch reaktivere Dewar-Benzol-Derivat (4)<sup>[3]</sup> addiert ein Moläquivalent (2) zum bicyclischen, thermisch nicht sehr stabilen 4-Azabicyclo[5.2.0]nonatrien (5). Systeme dieser Art waren bislang nur durch Nitrenaddition an Cyclooctatetraen zugänglich<sup>[4]</sup>. [(5): NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.32$  (3H, S), 3.30 (6H, S), 4.30 (2H, S), 6.32 (2H, S),

[\*] Dr. H.-D. Martin und Dipl.-Chem. M. Hekman  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
78 Freiburg, Albertstraße 21