

[4] Bekannt sind entsprechende Enamine mit der CC-Doppelbindung in Konjugation zu einer CO-Doppel- oder CN-Dreifachbindung: G. O. Dudek u. R. K. Holm, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2691 (1962); S. Baldwin, J. Org. Chem. 26, 3288 (1961).

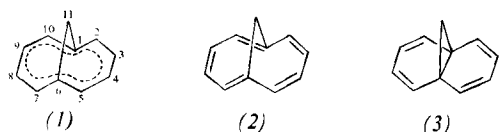
[5] Th. Kauffmann, H. Berg u. E. Köppelmann, Angew. Chem. 82, 396 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 380 (1970).

## Ein Aromat-Olefin-Gleichgewicht:

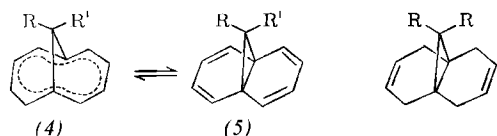
### 1,6-Methano-[10]annulen-Tricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]-undeca-2,4,7,9-tetraen-Valenztautomerie<sup>[\*\*]</sup>

Von Harald Günther, Hans Schmickler, Wolfgang Bremser, Franz A. Straube und Emanuel Vogel<sup>[\*]</sup>

Zahlreiche physikalische Untersuchungsmethoden haben übereinstimmend ergeben, daß 1,6-Methano-[10]annulen (1) ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronenzett besitzt<sup>[1,2]</sup>. Alternative olefinische Strukturen wie (2) oder (3) können jedoch bei Derivaten von (1) Bedeutung gewinnen. So stellt nach unseren Kenntnissen über das Norcaradien-Cycloheptatrien-System<sup>[3]</sup> insbesondere (3) als „doppeltes Norcaradien“ eine attraktive valenztautomere Struktur für 1,6-Methano-[10]annulene dar, die an C-11 geeignet sub-



stituiert sind. Für solche Systeme ist ferner mit der Möglichkeit einer schnellen, reversiblen Valenztautomerie vom Typ (4)  $\rightleftharpoons$  (5) zu rechnen<sup>[4]</sup>.



(4a)  $\rightleftharpoons$  (5a), R = R' = CH<sub>3</sub> (6), R = H  
(4b)  $\rightleftharpoons$  (5b), R = CH<sub>3</sub>, R' = CN (7), R = CH<sub>3</sub>  
(4c)  $\rightleftharpoons$  (5c), R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CN

Die zuletzt genannte Alternative wurde bisher besonders durch das Reaktionsverhalten von 11,11-disubstituierten 1,6-Methano-[10]annulenen<sup>[5]</sup> und die spektroskopischen Daten der Dimethylverbindung (4a)<sup>[4]</sup> nahegelegt: Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (4a) sind die Perimeterprotonen ( $\delta$ =6.22, 6.11) gegenüber denen von (1)<sup>[2e]</sup> um ca. 1 ppm abgeschirmt, und die <sup>3</sup>J-Werte [ $J(2,3)$ =9.78,  $J(3,4)$ =6.85 Hz] ähneln den entsprechenden Konstanten im 1,3-Cyclohexadien-System<sup>[6]</sup>. Im UV-Spektrum<sup>[4]</sup> hat die Extinktion der für (1) charakteristischen langwelligen Bande bei 350 bis 400 nm<sup>[2a,7]</sup> deutlich abgenommen [(1):  $\epsilon(385)$ =135<sup>[2a]</sup>; (4a):  $\epsilon(385)$ =39, beide in Cyclohexan]<sup>[7]</sup>. Durch <sup>13</sup>C-NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen konnten wir jetzt die Existenz fluktuierender Systeme vom Typ (4)  $\rightleftharpoons$  (5) sicherstellen<sup>[8]</sup> (Tabelle 1, Abb. 1). Be-

reits die hohe Lage der C-1,6-Resonanz von (4a) bei 35°C [ $\delta$ =81.7 ppm;  $\Delta\sigma$ =+32.9 ppm im Vergleich zu (1)<sup>[9]</sup>] läßt eine zeitliche Mittelwertbildung vermuten<sup>[10]</sup>. Auch C-11 ist in (4a) mit  $\delta$ =16.9 ppm beträchtlich stärker abgeschirmt als in (1) ( $\Delta\sigma$ =+17.9 ppm), obwohl die Methylgruppen entschirmend wirken sollten, wie insbesondere die Daten der Systeme (6) und (7) nahelegen. Temperaturerniedrigung führt zu einer Tieffeldverschiebung sowohl für die Absorption von C-1,6 als auch für die von C-11. Dies bedeutet übereinstimmend, daß die aromatische Struktur (4a) die stabilere ist. Erwartungsgemäß werden die Resonanzen der restlichen C-Atome, die in beiden Isomeren sp<sup>2</sup>-hybridisiert sind, nur geringfügig beeinflusst.

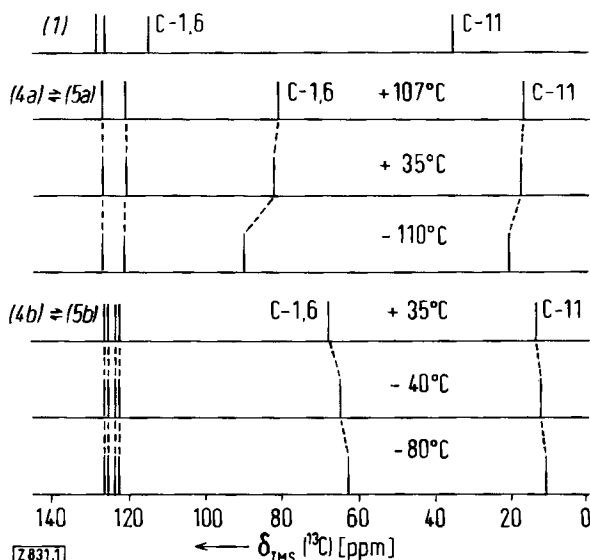


Abb. 1. Schematische Darstellung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von (1) und der fluktuierenden Systeme (4a)  $\rightleftharpoons$  (5a) und (4b)  $\rightleftharpoons$  (5b); innerer Standard Tetramethylsilan.

Eine noch deutlichere Abschirmung erfahren C-1,6 und C-11 im 11-Cyan-11-methyl-1,6-methano-[10]annulen (4b)  $\rightleftharpoons$  (5b)<sup>[12]</sup>, bei dem die Resonanz von C-1,6 bereits jenseits des für sp<sup>2</sup>-hybridisierte C-Atome typischen Bereichs gefunden wird. Dies ist mit dem erwarteten Substituenteneffekt, den die Cyangruppe als  $\pi$ -Acceptor und Dreiringstabilisator<sup>[3]</sup> auf die Valenztautomerie ausüben sollte, im Einklang. Beachtung verdient, daß der Temperatureffekt hier dem für das System (4a)  $\rightleftharpoons$  (5a) beobachteten entgegengesetzt ist. Demnach ist das Tetraen (5b) bereits stabiler als das [10]Annulen (4b). Die bisher höchste Lage der C-1,6-Resonanz fanden wir schließlich im 11-Benzyl-11-cyan-1,6-methano-[10]annulen (4c)  $\rightleftharpoons$  (5c)<sup>[13]</sup>.

Beim Stammsystem (1) ändern sich die <sup>13</sup>C-Resonanzfrequenzen mit der Temperatur nur unwesentlich. Ähnlich wie beim Norcaradien-Cycloheptatrien-System muß man nach den Befunden an den substituierten Verbindungen jedoch auch hier annehmen, daß eine, wenn auch minimale, Gleichgewichtskonzentration an valenztautomerem „Norcaradien“, d. h. an Tricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-2,4,7,9-tetraen (5), R=R'=H, vorliegt<sup>[14]</sup>.

Bisher gelang es nicht, die Geschwindigkeit der Valenztautomerie (4)  $\rightleftharpoons$  (5) soweit herabzusetzen, daß die Beobachtung der individuellen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren beider Isomere möglich geworden wäre. Man darf daher annehmen, daß die Energiebarriere der Umlagerung extrem niedrig ist<sup>[16]</sup>. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß der

[\*] Prof. Dr. H. Günther, Dipl.-Chem. H. Schmickler, Dr. W. Bremser, Dipl.-Chem. F. A. Straube und Prof. Dr. E. Vogel  
Institut für Organische Chemie der Universität  
5 Köln 41, Zulpicher Straße 47

[\*\*] Anwendungen der <sup>13</sup>C-Resonanz-Spektroskopie, 6. Mitteilung. 5. Mitteilung: [11]. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung.

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen (1) und (4)–(7):  $\delta_{\text{TMS}}$ -Werte in ppm [a].

Verb.	T [°C]	C-1,6	C-2,5,7,10	C-3,4,8,9	C-11	$\text{CH}_3$	CN	$\text{CH}_2$	Solvens/Locksignal
(1) [b]	+35	114.6	128.7	126.1	34.8	—	—	—	$\text{CS}_2/[\text{D}_6]\text{-Aceton}$
	−110	113.7	128.6	125.9	34.2	—	—	—	$\text{CS}_2/[\text{D}_6]\text{-Aceton}$
(4a)⇌(5a)	+107	79.8	126.9	120.7	16.2	17.3	—	—	$\text{C}_4\text{Cl}_6/[\text{D}_8]\text{-Dioxan}$
	+35	81.7	126.7	120.6	16.9	17.2	—	—	$\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$
	−110	89.3	126.3	120.8	20.0	17.1	—	—	$\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$
(4b)⇌(5b)	+35	67.1	126.9 126.2 124.5 123.2	—	13.6	12.5	119.0	—	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
	−40	64.6	127.0 126.1 124.5 122.8	—	12.2	12.0	119.5	—	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
	−80	62.6	127.2 126.2 124.5 122.7	—	11.3	11.7	119.9	—	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
(4c)⇌(5c)	+30	57.8	8 Signale zwischen 137.8	—	14.9	—	118.0	29.9	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
	−80	54.0	(137.6) und 123.2 (122.7)	—	12.9	—	118.3	28.7	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
(6)		20.1	31.9 124.4	—	12.9	—	—	—	$\text{CDCl}_3$
(7)		18.1	31.4 125.7	—	21.6	17.0	—	—	$\text{CDCl}_3$

[a] Alle Spektren wurden mit der Fourier-Transformtechnik unter Breitband- $^1\text{H}$ -Entkopplung aufgenommen; Meßfrequenz 22.6 MHz, Gerät Bruker HX-90.

[b] Vgl. auch [9]; die Zuordnung aller  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen konnte inzwischen durch die Beobachtung typischer „fingerprints“ im unentkoppelten Spektrum nach [11] experimentell gesichert werden.

relativ geringe Abstand zwischen C-1 und C-6 in (1) ( $2.26 \text{ \AA}^{[2d]}$ ) die Ausbildung der Cyclopropanbindung begünstigt<sup>[17]</sup>.

Eingegangen am 30. März, in veränderter Form am 4. Mai 1973 [Z 831]

[1] E. Vogel u. H. D. Roth, *Angew. Chem.* 76, 145 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 228 (1964).

[2] a) ESR: F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll u. E. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 48, 1494 (1965); b) Elektronenbeugung: L. K. Montgomery u. J. Croetzer, persönliche Mitteilung; c)  $^1\text{H}$ -NMR: H. Günther, *Z. Naturforsch.* 20b, 948 (1965); d) Röntgen-Strukturanalyse: M. Dobler u. J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 48, 1429 (1965); e) Photoelektronenspektrum: R. Boschi, W. Schmidt u. J.-C. Gfeller, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4107; f) UV: H.-R. Blattmann, W. A. Böll, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel u. J.-P. Weber, *Helv. Chim. Acta* 49, 2017 (1966); g) Bildungsenthalpie: W. Bremser, R. Hagen, E. Heilbronner u. E. Vogel, *ibid.* 52, 418 (1969); h) Dipolmomente: W. Bremser, H. T. Grunder, E. Heilbronner u. E. Vogel, *ibid.* 50, 84 (1967).

[3] a) M. Görlitz u. H. Günther, *Tetrahedron* 25, 4467 (1969); b) E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2207 (1971); E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer u. H. Günther, *Liebigs Ann. Chem.* 759, 1 (1972), und dort zit. Lit.

[4] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* 20, 237 (1969); E. De Cleur, Dissertation, Universität Köln 1969.

[5] V. Rautenstrauch, H.-J. Scholl u. E. Vogel, *Angew. Chem.* 80, 278 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 288 (1968).

[6] H. Günther u. H.-H. Hinrichs, *Liebigs Ann. Chem.* 706, 1 (1967).

[7] Unklar bleibt, wie der durch Röntgen-Strukturanalyse für (4a) ermittelte C-1—C-6-Abstand von  $1.80 \text{ \AA}$  im Festkörper zu deuten ist (R. Bianchi, A. Mugnoli u. M. Simonetta, *Chem. Commun.* 1972, 1073).

[8] Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie [10] erweist sich hier der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie überlegen, da sie mit den Resonanzen von C-1,6 und C-11 über die empfindlicheren Sonden für die Valenztautomerie (4)⇌(5) verfügt. Die durch den chemischen Austausch bedingten Änderungen der Resonanzfrequenz betragen ca. 2000 Hz (C-1,6), in der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie dagegen weniger als 100 Hz (Perimeterprotonen). Ferner sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nicht durch Spin-Spin-Kopplung kompliziert. Frühere  $^1\text{H}$ -NMR-Tiefentemperaturmessungen führten dementsprechend nicht zu klaren Ergebnissen.

[9] H. Günther, H. Schmickler, H. Königshofen, K. Recker u. E. Vogel, *Angew. Chem.* 85, 261 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 243 (1973).

[10] H. Günther u. T. Keller, *Chem. Ber.* 103, 3231 (1970).

[11] H. Günther, H. Schmickler u. G. Jikeli, *J. Magn. Resonance*, im Druck.

[12] E. Vogel u. V. Rautenstrauch, unveröffentlicht.

[13] Synthese: E. Vogel u. F. A. Straube, noch unveröffentlicht.

[14] Bei 11,11-Dimethylen-1,6-methano-[10]annulen [13] sind C-1 und C-6 im Vergleich zu (1) entschirmt ( $\delta=123.2 \text{ ppm}$ ). Hier könnte die Einführung des Dreirings eine Aufweitung des Winkels C-1—C-11—C-6 und damit eine Abstandsvergrößerung zwischen C-1 und C-6 zur Folge haben. Es ist noch ungeklärt, ob die erwähnte Entschirmung das Resultat einer Gleichgewichtsverlagerung ist, oder ob darin die mit dem Abstand variierende Überlappung der  $2p_z$ -Orbitale an C-1 und C-6 im aromatischen System, die experimentell belegt ist [2a,e,f], zum Ausdruck kommt

[15]. Auch ein „normaler“ Substituenteneffekt (Ersatz der H-Atome an C-11 durch  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) könnte Ursache der Entschirmung sein, doch scheint diese Möglichkeit nach den Befunden für (6) und (7) wenig wahrscheinlich.

[15] Vgl. dazu A. V. Kemp-Jones, A. J. Jones, M. Sakai, C. P. Beeman u. S. Masamune, *Can. J. Chem.* 51, 767 (1973).

[16] Für das vergleichbare Norcaradien-Cycloheptatrien-System fanden wir in einem Fall eine Barriere  $\Delta G^\ddagger$  von 8–9 kcal/mol [3a]. Die Aufspaltung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen wird hier bereits bei ca.  $-90^\circ\text{C}$  beobachtet (H. Günther, W. Peters u. R. Wehner, unveröffentlicht). Da bei (4a)⇌(5a) selbst bei  $-110^\circ\text{C}$  noch keine Linienverbreiterung festzustellen war, erhält man aufgrund des bekannten Zusammenhanges zwischen Koaleszenztemperatur und Freier Aktivierungsenthalpie für einen  $\delta v$ -Wert von 2000 Hz [8, 10] für dieses System  $\Delta G^\ddagger < 6.6 \text{ kcal/mol}$ .

[17] Da hier unseres Wissens erstmals eine Valenztautomerie zwischen Aromat und Olefin gefunden wurde, sind die energetischen Aspekte des Systems (4)⇌(5) von besonderem Reiz. Aus den  $^{13}\text{C}$ -Daten läßt sich für (4a)⇌(5a) ein  $\Delta H^\ddagger$ -Wert in der Größenordnung von 0.2 kcal/mol zugunsten von (4a) abschätzen. Die Frage, ob der dynamische Vorgang auch einer Valenztautomerie vom Typ (2)⇌(3) zugeschrieben werden kann, läßt sich mit der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie nicht beantworten. Diese Möglichkeit kann man jedoch aufgrund der UV-Spektren, die in allen Fällen die für das delokalisierte  $10\pi$ -System charakteristischen Banden [2a,f] aufweisen, ausschließen. (Wir danken Herrn Dr. W. A. Böll für eine Diskussion zu diesem Punkt.)

## Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan, ein Phosphazen mit dreibindigem Phosphor<sup>[1]</sup>

Von Edgar Niece und Wilhelm Flick<sup>[\*]</sup>

Verbindungen des vierfach koordinierten Phosphors vom Typ (1) sind als Phosphazene, Phosphinimide, Phosphor-nitride oder Phosphoranylidene bekannt<sup>[2]</sup>.

Hingegen konnte die Existenz eines Derivats des dreibindigen Phosphors mit dem Strukturmerkmal eines Phosphazens (2) bisher nicht bewiesen werden<sup>[3]</sup>.



Uns gelang durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminodifluorophosphan<sup>[4]</sup> mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid zu Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan

[\*] Dr. E. Niece und cand. chem. W. Flick  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstraße 8 9