

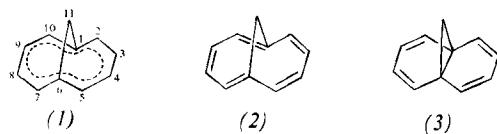
- [4] Bekannt sind entsprechende Enamine mit der CC-Doppelbindung in Konjugation zu einer CO-Doppel- oder CN-Dreifachbindung: G. O. Dudek u. R. K. Holm, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2691 (1962); S. Baldwin, J. Org. Chem. 26, 3288 (1961).
- [5] Th. Kauffmann, H. Berg u. E. Köppelmann, Angew. Chem. 82, 396 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 380 (1970).

Ein Aromat-Olefin-Gleichgewicht:

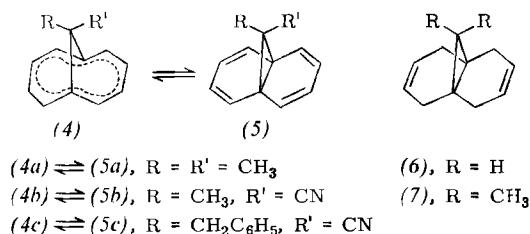
1,6-Methano-[10]annulen-Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-2,4,7,9-tetraen-Valenztautomerie^[**]

Von Harald Günther, Hans Schmickler, Wolfgang Bremser, Franz A. Straube und Emanuel Vogel^[*]

Zahlreiche physikalische Untersuchungsmethoden haben übereinstimmend ergeben, daß 1,6-Methano-[10]annulen (1) ein delokalisiertes π -Elektronenvezet besitzt^[1, 2]. 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^[3] insbesondere (3) als „doppeltes Norcaradien“ eine attraktive Valenztautomerie 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^[4].



Die zuletzt genannte Alternative wurde bisher besonders durch das Reaktionsverhalten von 11,11-disubstituierten 1,6-Methano-[10]annulenen^[5] und die spektroskopischen Daten der Dimethylverbindung (4a)^[4] nahegelegt: Im ¹H-NMR-Spektrum von (4a) sind die Perimeterprotonen (δ =6.22, 6.11) gegenüber denen von (1)^[2c] um ca. 1 ppm abgeschirmt, und die ³J-Werte [$J(2,3)=9.78$, $J(3,4)=6.85$ Hz] ähneln den entsprechenden Konstanten im 1,3-Cyclohexadien-System^[6]. Im UV-Spektrum^[4] hat die Extinktion der für (1) charakteristischen langwelligen Bande bei 350 bis 400 nm^[2a, f] deutlich abgenommen [(1): $\epsilon(385)=135$ ^[2a]; (4a): $\epsilon(385)=39$, beide in Cyclohexan]^[7]. Durch ¹³C-NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen konnten wir jetzt die Existenz fluktuierender Systeme vom Typ (4) \rightleftharpoons (5) sicherstellen^[8] (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)^[9]] läßt eine zeitliche Mittelwertbildung vermuten^[10]. 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 entschirrend wirken sollten, wie insbesondere die Daten der Systeme (6) und (7) nahelegen. Temperaturniedrigung 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 sp²-hybridisiert sind, nur geringfügig beeinflußt.

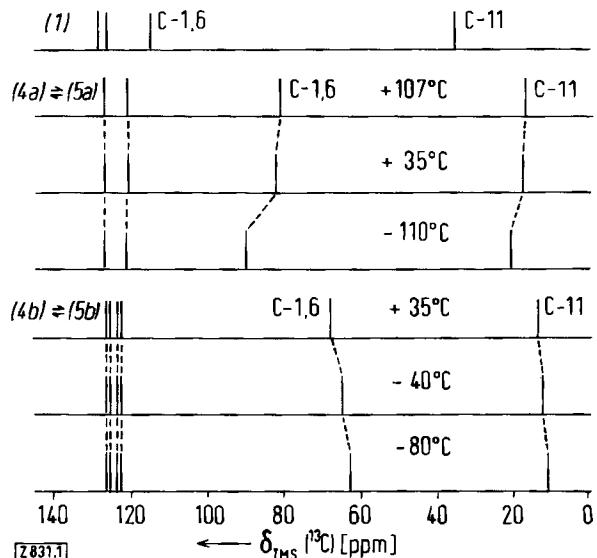


Abb. 1. Schematische Darstellung der ¹³C-NMR-Spektren von (1) und der fluktuierenden Systeme (4a) \rightleftharpoons (5a) und (4b) \rightleftharpoons (5b); innerer Standard Tetramethylsilan.

Eine noch deutlichere Abschirrmung erfahren C-1,6 und C-11 im 11-Cyan-11-methyl-1,6-methano-[10]annulen (4b) \rightleftharpoons (5b)^[12], bei dem die Resonanz von C-1,6 bereits jenseits des für sp²-hybridisierte C-Atome typischen Bereichs gefunden wird. Dies ist mit dem erwarteten Substituenteneffekt, den die Cyangruppe als π -Acceptor und Dreiringstabilisator^[9] 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)^[13].

Beim Stammsystem (1) ändern sich die ¹³C-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^{1,6}]undeca-2,4,7,9-tetraen (5), R=R'=H, vorliegt^[14].

Bisher gelang es nicht, die Geschwindigkeit der Valenztautomerie (4) \rightleftharpoons (5) soweit herabzusetzen, daß die Beobachtung der individuellen ¹³C-NMR-Spektren beider Isomeren möglich geworden wäre. Man darf daher annehmen, daß die Energiebarriere der Umlagerung extrem niedrig ist^[16]. 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, Zülpicher Straße 47

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

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen (1) und (4)-(7); δ_{TMS} -Werte in ppm [a].

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

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

[b] Vgl. auch [9]; die Zuordnung aller ^{13}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 Å^[2d]) die Ausbildung der Cyclopropanbindung begünstigt^[17].

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. Croeter*, persönliche Mitteilung; c) $^1\text{H-NMR}$: *H. Günther*, Z. Naturforsch. **20b**, 948 (1965); d) Röntgen-Strukturanalyse: *M. Dobler u. J. D. Dunit*, 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); c) *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)

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

[8] Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie [10] erweist sich hier der ^1H -NMR-Spektroskopie überlegen, da sie mit den Resonanzen von C-1,6 und C-11 über die empfindlicheren Sonden für die Valenztautomerie ($4 \rightleftharpoons 5$) verfügt. Die durch den chemischen Austausch bedingten Änderungen der Resonanzfrequenz betragen ca. 2000 Hz (C-1,6), in der ^1H -NMR-Spektroskopie dagegen weniger als 100 Hz (Perimeterprotonen). Ferner sind die ^{13}C -NMR-Spektren nicht durch Spin-Spin-Kopplung kompliziert. Frühere ^1H -NMR-Tieftemperaturmessungen 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. Schmeckler 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 ($\delta = 123.2$ 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 Entschirrmung das Resultat einer Gleichgewichtsverlagerung ist, oder ob darin die mit dem Abstand variierte 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 Norcaranid-Cycloheptatrien-System fanden wir in einem Fall eine Barriere ΔG^* von 8-9 kcal/mol [3a]. Die Aufspaltung der ^{13}C -Resonanzen wird hier bereits bei ca. -90°C beobachtet (H. Günther, W. Peters u. R. Wehner, unveröffentlicht). Da bei (4a)-(5a) selbst bei -110°C noch keine Linienverbreiterung festzustellen war, erhält man aufgrund des bekannten Zusammenhangs zwischen Koaleszenztemperatur und Freier Aktivierungsenthalpie für einen δv -Wert von 2000 Hz [8, 10] für dieses System $\Delta G^* < 6.6$ kcal/mol.

[17] Da hier unseres Wissens erstmals eine Valenztautomerie zwischen Aromat und Olefin gefunden wurde, sind die energetischen Aspekte des Systems (4) \rightleftharpoons (5) von besonderem Reiz. Aus den ^{13}C -Daten lässt sich für (4a) \rightleftharpoons (5a) ein ΔH° -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) \rightleftharpoons (3) zugeschrieben werden kann, lässt sich mit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie nicht beantworten. Diese Möglichkeit kann man jedoch aufgrund der UV-Spektren, die in allen Fällen die für das delokalisierte 10π -System charakteristischen Banden [2a, f] aufweisen, ausschließen. (Wir danken Herrn Dr. W. A. Böll für eine Diskussion zu diesem Punkt.)

Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphoran, ein Phosphazhen mit dreibindigem Phosphor^[1]

Von *Edgar Niemann und Wilhelm Flick* [1]

Verbindungen des vierfach koordinierten Phosphors vom Typ (1) sind als Phosphazene, Phosphinimide, Phosphornitride oder Phosphoranylidene bekannt^[2].

Hingegen konnte die Existenz eines Derivats des dreibindigen Phosphors mit dem Strukturmerkmal eines Phosphazens (2) bisher nicht bewiesen werden^[31].



Uns gelang durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)amino-nodifluorophosphoran^[4] mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid zu Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphoran

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