

5. Die Geschwindigkeit der nucleophilen Spaltung von C—O-Bindungen durch DPHLi wird durch die Folge  $\text{Allyl}-\text{O}- > \text{Vinyl}-\text{O}- > \text{Alkyl}-\text{O}- \gg \text{Phenyl}-\text{O}-$  wiedergegeben.

Viele der in der Tabelle verzeichneten Äther wurden – mit qualitativ gleichen und quantitativ ähnlichen Ergebnissen – auch mit Benzhydryllithium anstatt DPHLi umgesetzt. Wahrscheinlich ist die nucleophile Ätherspaltung eine charakteristische Reaktion mesomerer Carbanionide, die bedingt ist durch ihre im Vergleich mit anderen Organolithium-Verbindungen geringe Basizität und durch ihre hohe Nucleophilie, wie sie sich auch in der extrem schnellen Kupplung mit Alkylhalogeniden kundtut<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 25. Juli 1973 [Z 897]

[1] P. Schorigin, Ber. Deut. Chem. Ges. 43, 1931 (1910); G. Wittig u. L. Löhmann, Liebigs Ann. Chem. 550, 260 (1942); A. Lüttringhaus, G. Wagner-v. Sääf, E. Sucker u. G. Borth, ibid. 557, 46 (1944); K. Ziegler u. H.-G. Gellert, ibid. 567, 185 (1950); H. Gilman, A. H. Haubein u. H. Hartzfeldt, J. Org. Chem. 19, 1034 (1954); R. L. Letsinger u. D. F. Pollart, J. Amer. Chem. Soc. 78, 6079 (1956).

[2] A. Maercker u. W. Demuth, Angew. Chem. 85, 90 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 75 (1973); s. auch A. Maercker u. W. Theysohn, Liebigs Ann. Chem. 747, 70 (1971).

[3] a) G. Wittig u. A. Rückert, Liebigs Ann. Chem. 566, 111 (1949); G. Wittig u. G. Kolb, Chem. Ber. 93, 1469 (1960); b) M. S. Kharasch u. O. Reinmuth: Grignard Reactions of Nonmetallic Substances. Prentice-Hall, New York, 1954, S. 961, 1022.

[4] a) Siehe z. B. B. M. Mikhaïlov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1948, 420; Chem. Abstr. 43, 208 (1949); H. Gilman u. J. L. Towle, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 69, 428 (1950); b) S. Searles, J. Amer. Chem. Soc. 73, 124 (1951).

[5] a) D. Wittenberg, D. Aoki u. H. Gilman, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5933 (1958); A. G. Evans, M. L. Jones u. N. H. Rees, J. Chem. Soc. B 1969, 894; b) G. Carpenter, A. G. Evans u. N. H. Rees, J. C. S. Perkin II 1972, 1598.

[6] Es wurden lithiumsalkyl-freie, aus 1,1-Diphenyläthylen und petrolätherischem n-Butyllithium bereitete ca. 0,5 M DPHLi-Lösungen verwendet. Die Umsetzungen beendete man durch Zugabe von überschüssigem n-Butylbromid (vgl. [8b]).

[7] Die Produkte wurden säulenchromatographisch getrennt. Ihre Struktur sicherten wir elementaranalytisch und spektroskopisch, teilweise zudem durch Vergleichspräparate. Die in Tabelle 1 angegebenen Relativausbeuten wurden gaschromatographisch anhand reiner Proben bestimmt.

[8] a) K. Ziegler, F. Crössmann, H. Kleiner u. O. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 473, 1 (1929); b) G. Köbrich u. I. Stöber, Chem. Ber. 103, 2744 (1970).

## Tris(dimethylamino)azacyclobutadien<sup>[\*\*]</sup>

Von Günther Seybold, Ulrich Jersak  
und Rudolf Gompper<sup>[\*]</sup>

Die berechneten Resonanzenergien von Cyclobutadien (–18 kcal/mol)<sup>[1]</sup> und Azacyclobutadien (Azet) (–15,5 kcal/mol)<sup>[2]</sup> lassen einerseits den antiaromatischen Charakter diesen Verbindungen, andererseits die stabilisierende Wirkung des N-Atoms<sup>[3]</sup> erkennen. Angesichts der negativen Resonanzenergien ist es nicht überraschend, daß Ver-

[\*] Dr. G. Seybold, Dipl.-Chem. U. Jersak und Prof. Dr. R. Gompper  
Institut für Organische Chemie der Universität  
8 München 2, Karlstraße 23

[\*\*] Blitzthermolysen organischer Verbindungen, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Aufnahme des 220-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrums verdanken wir der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, die des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums der Fa. Bruker-Physik AG, Karlsruhe.

suche zur Herstellung von monocyclischen Aza- und Diaza-cyclobutadienen bis jetzt fehlgeschlagen sind<sup>[4–7]</sup>. Auch die Pyrolyse bzw. Photolyse von Trimethyl- und Triphenyl-1,2,3-triazin<sup>[8,9]</sup> lieferte lediglich Acetylene und Nitrile. Im Gegensatz dazu führte die Gasphasenpyrolyse von 4-Phenylbenzo- und 4-Phenyl-naphtho-1,2,3-triazin zu 2-Phenylbenzazet und 2-Phenyl-naphthazet, die bei –80 bzw. 20°C stabil sind<sup>[10]</sup>.

Eine ausreichende Stabilisierung monocyclischer Aza- und 1,3-Diazacyclobutadiene sollte nach dem „push-pull“-Prinzip (vgl.<sup>[11]</sup>) durch Einführung von Aminogruppen zu erreichen sein. Zur Prüfung dieser Hypothese haben wir die Photolyse und die Blitzthermolysen des aus Tris(dimethylamino)cyclopropenylmperchlorat und Kaliumazid in Anlehnung an bekannte Verfahren<sup>[12]</sup> gewonnenen 4,5,6-Tris(dimethylamino)-1,2,3-triazins<sup>[13]</sup> (1) untersucht.

Die Bestrahlung einer wäßrigen Lösung von (1) mit einer 400-W-Hanovia-Lampe führte innerhalb kurzer Zeit zur vollständigen Zerstörung des Moleküls. Im Reaktionsgemisch ließ sich lediglich Dimethylcyanamid nachweisen.

Die Blitzthermolysen von (1) wurde in einem elektrisch beheizten Quarzrohr (25 cm Länge, 1,5 cm Durchmesser) bei 527°C und 10<sup>–4</sup> Torr durchgeführt. Das Quarzrohr war mit Quarzwolle beschickt; um Sekundärreaktionen zu vermeiden, wurde das Pyrolysat unmittelbar nach Austritt aus der Heizzone auf –196°C abgeschreckt. Im Verlauf der Pyrolyse bildete sich ein tieferer Belag in der Kühlfalle. Er wurde bei –80°C in Methylenchlorid gelöst. Die rote Farbe der Methylenchloridlösung, in der außer einer roten Verbindung dünn-schichtchromatographisch das Triazin (1) sowie gaschromatographisch Dimethylcyanamid nachgewiesen werden konnte, verblaßte langsam bei Raumtemperatur.

Die Untersuchung der roten Lösung des Pyrolysats erbrachte folgende Ergebnisse:

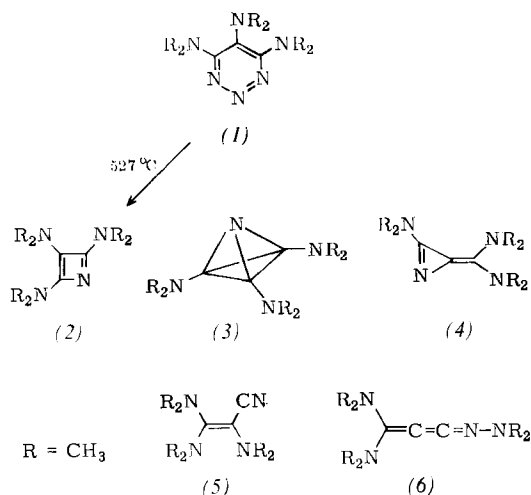
1. **Massenspektren:** Bei einer Temperatur des Direkteinlaßstabes von –25°C ist m/e=182 das Ion mit der höchsten Masse. Ab –10°C erscheint mit m/e=210 die Molekül-Massenlinie von (1), die mit steigender Temperatur zunehmend stärker hervortritt (m/e=182 wird dabei immer schwächer). Bei 100°C entspricht das Spektrum dem des reinen Triazins (1), in dem das Ion m/e=182 nur eine Intensität von 1,3% hat. – Das Massenspektrum einer Pyrolysatlösung, die zwei Tage bei Raumtemperatur gestanden hat, zeigt keine Massenlinie bei m/e=182 mehr. Dafür sind ab 0°C Massenlinien zwischen m/e=210 und 340 zu sehen.

Das Ion m/e=182 im Spektrum der frischen Pyrolysatlösung betrachten wir als das Molekülion der roten Verbindung, die offenbar relativ leicht flüchtig und bei Raumtemperatur instabil ist. Es wäre zwar auch denkbar, daß es sich bei dem roten Produkt um ein thermolabiles Valenzisomeres von (1) handelt, das im Massenspektrometer bereits bei –25°C Stickstoff verliert und eine Masse von 182 vortäuscht. Proben des Reaktionsprodukts ließen jedoch selbst bei Raumtemperatur niemals eine Gasentwicklung erkennen (Abspaltung von N<sub>2</sub> tritt während der Thermolyse auf, erkennbar an der Druckzunahme von 5·10<sup>–6</sup> auf 10<sup>–4</sup> Torr).

Die Bestimmung des Molekulargewichts durch massenspektrometrische Hochauflösung liefert den Wert 182,1486; daraus folgt die Bruttoformel C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>, der sich die Strukturen (2)–(6) zuordnen lassen.

Die Möglichkeit der Bildung von (2) und (3) aus (1) ist mechanistisch naheliegend. Die Umwandlung von (1)

in (4), (5) oder (6) erfordert die Annahme der Verschiebung einer Dimethylaminogruppe in einer ringoffenen Zwischenstufe. Aufgrund der roten Farbe des Produkts sind aber (3), (5) und (wahrscheinlich) (6) auszuschließen.



2. *IR-Spektren*:  $\nu_{C\equiv N}$  von (1):  $1510\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $1520\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ );  $\nu_{C\equiv N}$  von  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CN}$ :  $2206$  in beiden Lösungsmitteln. Als neue Bande erscheint die bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) oder  $1652\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ). Die Strukturen (3), (4), (5) und (6) scheiden danach aus: Aminoazirine, die mit (4) vergleichbar sind, haben eine  $\text{C}=\text{N}$ -Bande bei  $1760\text{ cm}^{-1}$ <sup>[14]</sup>; (5) läßt eine  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bande bei  $2190\text{ cm}^{-1}$  (vgl.<sup>[15, 16]</sup>); (6) als Ketenimin-Derivat<sup>[17]</sup> eine Bande bei  $2000\text{ cm}^{-1}$  erwarten. Als einziger Strukturvorschlag verbleibt somit (2) (in 2-Alkoxyazetinen<sup>[18]</sup> beobachtet man  $\nu_{C=N}$  bei  $1620\text{ cm}^{-1}$ ). – Im IR-Spektrum einer Pyrolysatlösung, die zwei Tage lang bei Raumtemperatur aufbewahrt worden ist, farblos ist und im Massenspektrum kein Ion  $m/e=182$  mehr zeigt, fehlt die IR-Bande bei  $1630\text{ cm}^{-1}$ .

3. *UV-Spektren*: Ein bei  $-40^\circ\text{C}$  aufgenommenes UV-Spektrum einer Pyrolysatlösung in Methylenchlorid zeigt ein intensives Absorptionsmaximum bei  $527\text{ nm}$  mit  $\epsilon \approx 20000$  [(1):  $\lambda_{\text{max}}=352\text{ nm}$ ]. Bei  $30^\circ\text{C}$  verschwindet dieses Maximum im Sinne einer Reaktion. 2. Ordnung mit einer Halbwertszeit von  $56\text{ min}$  (Ausgangsabsorption  $1.100\text{ OD}$ ). – Theoretische Betrachtungen<sup>[19]</sup> lassen für (2) ein Maximum bei  $670\text{ nm}$  erwarten. Für die übrigen Strukturen sind kürzerwellige Absorptionen vorauszusehen.

4. *NMR-Spektren*: Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Pyrolysats in Lösungsmittelgemischen aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigen Signale im Bereich  $\delta=2.5\text{--}3.5\text{ ppm}$ . Die Singuletts bei  $\delta=2.75$  und  $2.9\text{ ppm}$  sind dem Triazin (1), das Singulett bei  $\delta=2.85\text{ ppm}$  ist Dimethylcyanamid zuzuordnen. Das  $60\text{-MHz-}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, aufgenommen bei  $-60^\circ\text{C}$ , zeigt außer diesen Signalen zwei Singuletts bei  $\delta=3.22$  und  $2.94\text{ ppm}$ . Aus dem  $220\text{-MHz}$ -Spektrum ergibt sich ein Intensitätsverhältnis von  $1:2$ . Läßt man die Probe im Spektrometer auf Raumtemperatur kommen, dann verschwinden diese beiden Singuletts gleichzeitig; nach ca.  $12\text{ h}$  sind sie nicht mehr vorhanden. Zur selben Zeit entstehen neue Signale bei  $\delta=2.31$  und  $3.35\text{ ppm}$ . Die Lösung ist dann nur noch äußerst schwach rot gefärbt.

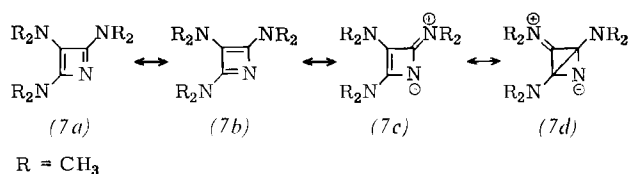
Wie im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum treten auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei neue Signale bei  $138.29$  und  $128.28\text{ ppm}$  (rel. zu TMS) auf. Sie lassen sich olefinischen C-Atomen zuordnen.

Je nach Pyrolyse und Aufarbeitungsbedingungen sind in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Pyrolysate weitere Signale geringer Intensität zu erkennen. Sie zeigen teilweise eine Intensitätsabnahme mit steigender Temperatur.

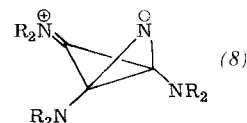
Der roten Verbindung in der Lösung des Pyrolysats sind somit folgende Eigenschaften zuzuschreiben: Molekulargewicht:  $182$ ; UV:  $\lambda_{\text{max}}=527\text{ nm}$  ( $\epsilon \approx 20000$ ); IR:  $\nu_{C=N}=1630\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR: Singuletts bei  $\delta=3.22$  und  $2.94\text{ ppm}$  ( $1:2$ ).

Wir folgern daraus, daß bei der Pyrolyse von (1) das Tris(dimethylamino)azacyclobutadien (2) entsteht. Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum läßt sich die Ausbeute zu etwa  $30\%$  abschätzen.

Die relativ große thermische Stabilität des Produkts und seine NMR-Spektren weisen darauf hin, daß (2) als Resonanzhybrid (7a)–(7d) zu beschreiben ist, wobei der Struktur (7d) besondere Bedeutung zuzumessen sein dürfte.



te<sup>[19]</sup>. Die Möglichkeit, daß das Produkt eine von (7d) abgeleitete gewinkelte Struktur wie z.B. (8) besitzt, ist



vorläufig nicht auszuschließen, wenngleich das IR-Spektrum dagegen spricht (Cyclopropanimine haben  $\text{C}=\text{N}$ -Banden bei  $1770\text{ cm}^{-1}$ <sup>[20]</sup>).

5. *Chemisches Verhalten*: Versuche, (2) mit Methyljodid, Tetracyanäthylen, Acetylendicarbonsäureester, Phenylisothiocyanat, Tosylisocyanat oder  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  umzusetzen, führten zu nicht trennbaren Produktgemischen. Die Aufarbeitungsschwierigkeiten sind u. a. darin begründet, daß das Triazin (1), das im Pyrolysat gegenüber (2) im Überschuß vorhanden ist ( $>40\%$ ), mit Elektrophilen zu tieffarbigem, bis jetzt nicht aufgeklärten Produkten reagiert<sup>[14]</sup>. Auch die Protonierung von (2) scheint kompliziert zu verlaufen.

Eingegangen am 22. Juni 1973 [Z 886a]

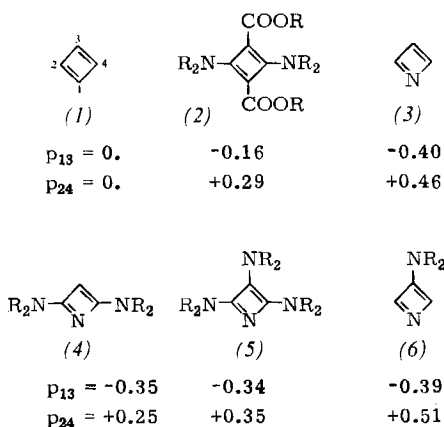
- [1] M. J. S. Dewar, M. C. Kohn u. N. Trinajstić, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3437 (1971).
- [2] M. J. S. Dewar u. N. Trinajstić, Theor. Chim. Acta 17, 235 (1970).
- [3] R. Hoffmann, Chem. Commun. 1969, 240.
- [4] Th. Curtius u. K. Thun, J. Prakt. Chem. 44, 175 (1891).
- [5] M. Oesterreich, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30, 2255 (1897).
- [6] E. Abderhalden u. M. Paquin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53, 1129 (1920).
- [7] L. A. Paquette, T. Kakhana u. J. F. Kelly, J. Org. Chem. 36, 435 (1971).
- [8] E. A. Chandross u. G. Smolinsky, Tetrahedron Lett. 1960, 19.
- [9] G. L. Closs u. A. M. Harrison, J. Org. Chem. 37, 1051 (1972).
- [10] B. M. Adger, M. Keating, C. W. Rees u. R. C. Storr, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 19.
- [11] R. Gompper u. G. Seybold, Angew. Chem. 80, 804 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 824 (1968).
- [12] Vgl. [8, 9] und H. Neunhoeffer, H.-D. Vötter u. H. Ohl, Chem. Ber. 105, 3695 (1972).
- [13] R. Gompper, U. Jersak u. K. Schönaufinger, unveröffentlicht.
- [14] M. Rens u. L. Ghosez, Tetrahedron Lett. 1970, 3765.

- [15] R. Gompper, E. Kutter u. W. Töpfl, Chem. Ber. 95, 2871 (1962).  
 [16] R. Kunz, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart 1964, S. 28.  
 [17] C. L. Stevens u. J. C. French, J. Amer. Chem. Soc. 75, 658 (1953).  
 [18] G. Pifferi, P. Cousonni, G. Pelizza u. E. Testa, J. Heterocycl. Chem. 4, 619 (1967).  
 [19] H.-U. Wagner, Angew. Chem. 85, 920 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 10 (1973).  
 [20] H. Quast, E. Schmitt u. R. Frank, Angew. Chem. 83, 728 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 651 (1971).

## Zur Struktur des Triamino-azacyclobutadiens<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans-Ulrich Wagner<sup>[\*]</sup>

Cyclobutadien (1) ist antiaromatisch und durch „push-pull“-Substitution stabilisierbar<sup>[1]</sup>, wobei sich eine Substitution wie z. B. in (2) als besonders vorteilhaft erweist<sup>[2]</sup>. Analog läßt sich Azacyclobutadien (3), das durch den Einbau des als Acceptor wirkenden Ringstickstoffs gegenüber (1) energetisch begünstigt ist, durch zwei Donorgruppen in Position 2 und 4 (siehe (4)) zusätzlich stabilisieren. Eine dritte Donorgruppe wie in (5) hat nach diesem Konzept einen ungünstigen Effekt. Einführung einer Donorgruppe in 3-Stellung zur Acceptorposition, wie in (6), fördert aber eine Verzerrung des Rings zu einer Raute<sup>[3]</sup> durch Erhöhung der bindenden Wechselwirkung bei Annäherung der Positionen 2 und 4.



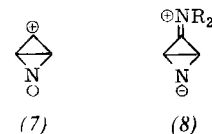
Die transannuläre Wechselwirkung der diagonalen Zentren ist im Vierring sicherlich nicht mehr zu vernachlässigen, da sich ihr Abstand mit etwa 2 Å normalen Bindungsabständen annähert. Die Energieänderung bei Berücksichtigung der diagonalen Wechselwirkung läßt sich im HMO-Schema in erster Ordnung anhand der Bindungsordnungen abschätzen (siehe die Werte unter den Formeln)<sup>[4]</sup>.

Schon im „push-pull“-substituierten Cyclobutadien (2) sollte eine Annäherung der Zentren 2 und 4 und Entfernung der Zentren 1 und 3 einen Energiegewinn bringen. Wie die in der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup> von (2) gemessenen Winkel ( $1-2-3=93^\circ$ ,  $2-3-4=87^\circ$ ) und Abstände ( $2-4=2.00$ ,  $1-3=2.11$  Å) zeigen, wird der Vierring tatsächlich zur Raute verzerrt<sup>[6]</sup>.

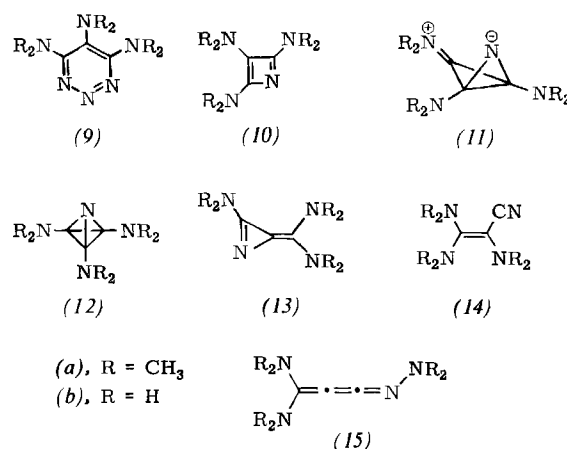
[\*] Dr. H.-U. Wagner  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 8 München 2, Karlstraße 23

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Besonderer Dank gilt dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Während beim unsubstituierten Cyclobutadien (1) eine solche Verzerrung zu keinem Energiegewinn führt<sup>[7]</sup>, ist für (3) aufgrund der angegebenen Bindungsordnungen eine beträchtliche Stabilisierung zu erwarten. Im Sinne der Resonanztheorie begünstigt diese Verzerrung die polare Grenzstruktur (7).



An (7) wird deutlich, wie die Einführung einer Donorgruppe in Position 3 die transannuläre Wechselwirkung zwischen 2 und 4 durch Stabilisierung der positiven Ladung unterstützen kann (Grenzstruktur (8)). Den HMO-Bindungsordnungen ist dieser Effekt beim Übergang von (3) nach (6) sowie von (4) nach (5) ebenfalls zu entnehmen. Dem bei der Blitzthermolyse von 4,5,6-Tris(dimethylamino)-1,2,3-triazin (9a) entstehenden roten, instabilen Produkt<sup>[8]</sup> der Summenformel  $C_3H_3N_4$  kann eine der Strukturen (10a) bis (15a) zukommen. Zur Unterstützung der



Strukturaufklärung wurden nach einem CNDO-CI-Verfahren<sup>[9]</sup> die für (10) bis (15) zu erwartenden Elektronenspektren berechnet (Tabelle 1). Da anzunehmen ist, daß die Methylgruppen zum Chromophor der roten Verbindung nicht wesentlich beitragen, wurde bei den Rechnungen  $CH_3$  durch H ersetzt<sup>[10]</sup>.

Tabelle 1. Berechnete Wellenlänge  $\lambda$  des längstwelligen Elektronenübergangs für verschiedene Strukturen von  $C_3H_3N_4$  ( $C_3H_{18}N_6$ ).

Struktur	(9b)	(10b)	(11b)	(12b)	(13b)	(14b)	(15b)
$\lambda$ [nm]	386	670	737	194	393	282	440

In Hexan-Lösung erscheint das längstwellige Absorptionsmaximum des als Testmolekül einbezogenen Triazins (9a) bei 352 nm<sup>[11]</sup>. Der berechnete Wert ist demgegenüber langwellig verschoben<sup>[12]</sup>. Aufgrund dieses Trends kommen nach Tabelle 1 für die fragliche rote Verbindung ( $\lambda_{\text{max}}^{CH_2Cl_2} = 527$  nm) nur die Strukturen (10) oder (11) in Betracht.

Die Strukturen (10) und (11) sind topologisch eng verwandt. Bei Minimierung der Energie von (10) und (11) in Abhängigkeit von allen Koordinaten nach dem MINDO/2-Verfahren<sup>[13]</sup> ergibt sich als günstigste Struktur in der Nähe der Topologie von (10) ein symmetrischer ebener