

5. Die Geschwindigkeit der nucleophilen Spaltung von C—O-Bindungen durch DPHLi wird durch die Folge Allyl—O—> Vinyl—O—> Alkyl—O—> Phenyl—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 Carbanionoide, 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^[8].

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. Säuf, 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. Reimann: Grignard Reactions of Nonmetallic Substances. Prentice-Hall, New York, 1954, S. 961, 1022.
- [4] a) Siche z. B. B. M. Mikhailov, 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 lithiumsalz-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 Strukturen 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^[**]

Von Günther Seybold, Ulrich Jersak und Rudolf Gompper^[*]

Die berechneten Resonanzenergien von Cyclobutadien (−18 kcal/mol)^[1] und Azacyclobutadien (Azet) (−15.5 kcal/mol)^[2] lassen einerseits den antiaromatischen Charakter dieser Verbindungen, andererseits die stabilisierende Wirkung des N-Atoms^[3] 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-¹H-NMR-Spektrums verdanken wir der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, die des ¹³C-NMR-Spektrums der Fa. Bruker-Physik AG, Karlsruhe.

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

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

Die Bestrahlung einer wässrigen Lösung von (1) mit einer 400-W-Hanovia-Lampe führte innerhalb kurzer Zeit zur vollständigen Zersetzung 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^{−4} 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 tiefroter Belag in der Kühlzelle. Er wurde bei −80°C in Methylenchlorid gelöst. Die rote Farbe der Methylenchloridlösung, in der außer einer roten Verbindung dünnenschichtchromatographisch das Triazin (1) sowie gaschromatographisch Dimethylcyanamid nachgewiesen werden konnte, verblaßte langsam bei Raumtemperatur.

Die Untersuchung der roten Lösung des Pyrolysats erbrachte folgende Ergebnisse:

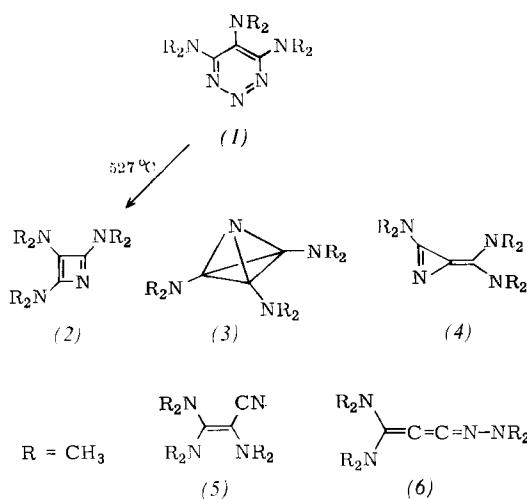
1. *Massenspektren*: Bei einer Temperatur des Direkteinlaßstabes von −25°C ist m/e=182 das Ion mit der höchsten Masse. Ab −10°C erscheint mit m/e=210 die Molekül-Massenlinie von (1), die mit steigender Temperatur zunehmend stärker hervortritt (m/e=182 wird dabei immer schwächer). Bei 100°C entspricht 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 Molökülion 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 N₂ tritt während der Thermolyse auf, erkennbar an der Druckzunahme von 5·10^{−6} auf 10^{−4} Torr).

Die Bestimmung des Molkulargewichts durch massenspektrometrische Hochauflösung liefert den Wert 182.1486; daraus folgt die Bruttoformel C₉H₁₈N₄, 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 cm^{-1} (CH_2Cl_2), 1520 cm^{-1} (SO_2); $\nu_{C\equiv N}$ von $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CN}$: 2206 cm^{-1} in beiden Lösungsmitteln. Als neue Bande erscheint die bei 1630 cm^{-1} (CH_2Cl_2) oder 1652 cm^{-1} (SO_2). Die Strukturen (3), (4), (5) und (6) scheiden danach aus: Aminoazirine, die mit (4) vergleichbar sind, haben eine $C\equiv N$ -Bande bei 1760 cm^{-1} ^[14]; (5) läßt eine $C\equiv N$ -Bande bei 2190 cm^{-1} (vgl.^[15, 16]), (6) als Ketenimin-Derivat^[17] eine Bande bei 2000 cm^{-1} erwarten. Als einziger Strukturvorschlag verbleibt somit (2) (in 2-Alkoxyazetinen^[18] beobachtet man $\nu_{C\equiv N}$ bei 1620 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 cm^{-1} .

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

4. *NMR-Spektren*: Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ des Pyrolysats in Lösungsmittelgemischen aus CH_2Cl_2 und CD_2Cl_2 zeigen Signale im Bereich $\delta=2.5\text{--}3.5\text{ ppm}$. Die Singulets bei $\delta=2.75$ und 2.9 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°C , zeigt außer diesen Signalen zwei Singulets bei $\delta=3.22$ und 2.94 ppm . Aus dem 220-MHz-Spektrum ergibt sich ein Intensitätsverhältnis von 1:2. Läßt man die Probe im Spektrometer auf Raumtemperatur kommen, dann verschwinden diese beiden Singulets gleichzeitig; nach ca. 12 h sind sie nicht mehr vorhanden. Zur selben Zeit entstehen neue Signale bei $\delta=2.31$ und 3.35 ppm . Die Lösung ist dann nur noch äußerst schwach rot gefärbt.

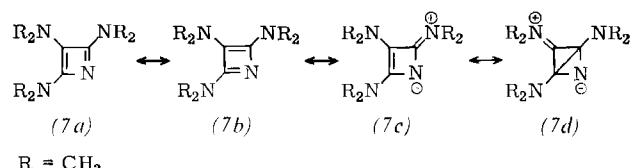
Wie im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ treten auch im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ zwei neue Signale bei 138.29 und 128.28 ppm (rel. zu TMS) auf. Sie lassen sich olefinischen C-Atomen zuordnen.

Je nach Pyrolyse und Aufarbeitungsbedingungen sind in den $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der Pyrolysatlösungen 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: $\nu_{C\equiv N}=1630\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$: Singulets bei $\delta=3.22$ und 2.94 ppm (1:2).

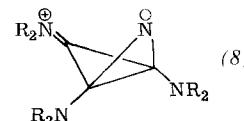
Wir folgern daraus, daß bei der Pyrolyse von (1) das Tris(dimethylamino)azacyclobutadien (2) entsteht. Aus dem $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ läßt sich die Ausbeute zu etwa 30% abschätzen.

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 dürf-



$R = \text{CH}_3$

te^[19]. 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 $C\equiv N$ -Banden bei 1770 cm^{-1} ^[20]).

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 tieffarbigen, bis jetzt nicht aufgeklärten Produkten reagiert^[14]. Auch die Protonierung von (2) scheint kompliziert zu verlaufen.

Eingegangen am 22. Juni 1973 [Z 886a]

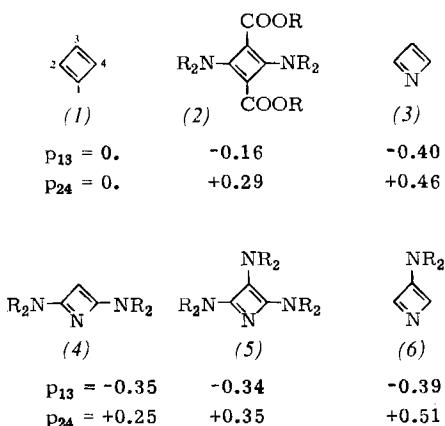
- [1] M. J. S. Dewar, M. C. Kohn u. N. Trinajstić, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3437 (1971).
- [2] M. J. S. Dewar u. N. Trinajstić, Theor. Chim. Acta 17, 235 (1970).
- [3] R. Hoffmann, Chem. Commun. 1969, 240.
- [4] Th. Curtius u. K. Thun, J. Prakt. Chem. 44, 175 (1891).
- [5] M. Oesterreich, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30, 2255 (1897).
- [6] E. Abderhalden u. M. Paquin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53, 1129 (1920).
- [7] L. A. Paquette, T. Kakihana 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. Schönafinger, 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^{**}

Von Hans-Ulrich Wagner[†]

Cyclobutadien (1) ist antiaromatisch und durch „push-pull“-Substitution stabilisierbar^[1], wobei sich eine Substitution wie z. B. in (2) als besonders vorteilhaft erweist^[2]. 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^[3] durch Erhöhung der bindenden Wechselwirkung bei Annäherung der Positionen 2 und 4.



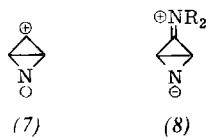
Die transannulare Wechselwirkung der diagonalen Zentren ist im Vierring sicherlich nicht mehr zu vernachlässigen, da sich ihr Abstand mit etwa 2 Å normalen Bindungsabständen annähert. Die Energieänderung bei Berücksichtigung der diagonalen Wechselwirkung läßt sich im HMO-Schema in erster Ordnung anhand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

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^[5] von (2) gemessenen Winkel (1–2–3 = 93, 2–3–4 = 87°) und Abstände (2–4 = 2.00, 1–3 = 2.11 Å) zeigen, wird der Vierring tatsächlich zur Raute verzerrt^[6].

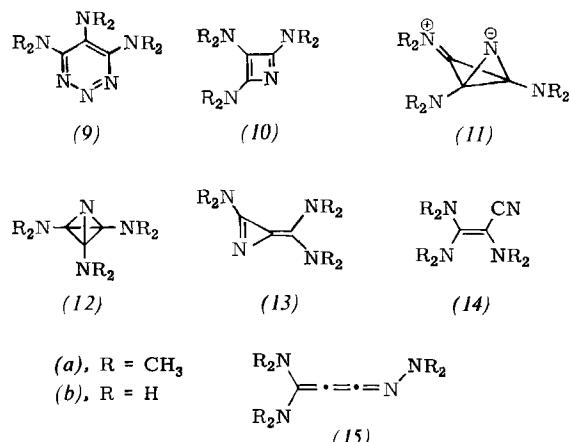
[*] Dr. H.-U. Wagner
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

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

Während beim unsubstituierten Cyclobutadien (1) eine solche Verzerrung zu keinem Energiegewinn führt^[7], 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 transannulare 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^[8] der Summenformel C₉H₁₈N₄ kann eine der Strukturen (10a) bis (15a) zukommen. Zur Unterstützung der



Strukturaufklärung wurden nach einem CNDO-CI-Verfahren^[9] 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 CH₃ durch H ersetzt^[10].

Tabelle 1. Berechnete Wellenlänge λ des längstwellige Elektronenübergangs für verschiedene Strukturen von C₉H₁₈N₄ (C₉H₁₈N₆).

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

In Hexan-Lösung erscheint das längstwellige Absorptionsmaximum des als Testmolekül einbezogenen Triazins (9a) bei 352 nm^[11]. Der berechnete Wert ist demgegenüber langwellig verschoben^[12]. Aufgrund dieses Trends kommen nach Tabelle 1 für die fragile rote Verbindung ($\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{Cl}_2} = 527$ nm) nur die Strukturen (10) oder (11) in Betracht.

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