

Tabelle 1. Umsetzung der Sulfonamide (1) und (2) mit Organolithium-Reagentien RLi.

| Substrat | RLi, R= | Solvens | T [°C] | t [h] | (7) | (8) | Ausbeute [%] (C ₆ H ₅) ₂ NH |
|----------|---------------------------------|---------|--------|-------|-----|-----|---|
| (1) | C ₆ H ₅ | [a] | 0 | 5 | 57 | 6 | |
| | C ₆ H ₅ | [b] | 0 | 2 | 61 | 3 | |
| | n-C ₄ H ₉ | [a] | 0 | 5 | 58 | 3 | |
| | n-C ₄ H ₉ | [b] | 0 | 2 | 55 | 3 | |
| | CH ₃ | [a] | 0 | 5 | 26 | 4 | |
| (2) | C ₆ H ₅ | [a] | 34 | 3 | | 48 | 25 |
| | n-C ₄ H ₉ | [a] | 34 | 3 | | 43 | — |
| | n-C ₄ H ₉ | [b] | 60 | 3 | | 37 | 11 |

[a] Diäthyläther.

[b] Tetrahydrofuran.

3348 cm⁻¹ zeigen. Als Nebenprodukt ließ sich Diphenylamin isolieren (Tabelle 1). Der Vergleich mit einem aus 1,2-Bis(phenylsulfonyl)benzol mit Kaliumanilid hergestellten Präparat^[1] bewies für (7) die Konstitution von 2-Anilino-diphenylsulfon. Daher ist (8) das 2-Anilino-4'-methyldiphenylsulfon. Wir interpretieren den Reaktionsverlauf anhand des unten angegebenen Schemas.

Es erscheint bemerkenswert, daß offenbar eine der an Stickstoff gebundenen Phenyl-Gruppen metalliert wird, was für die gewichtige Beteiligung von Grenzformen des Typs



am Grundzustand derartiger Sulfonamide spricht, deren positiver Stickstoff diese Metallierung erleichtert^[2]. Als treibende Kraft der unter erstaunlich milden Bedingungen ablaufenden Umlagerung wird der Übergang der Phenyl-Anionen (3) bzw. (4) in die resonanzstabilisierten Stickstoff-Anionen (5) bzw. (6) angesehen. Die beachtliche Geschwindigkeit der Reaktionen folgt daraus, daß die – auch unabhängig nachgeprüfte – gelbe (in Diäthyläther) oder orange (in THF) Farbe von (5) und (6) schon gleich nach Zugabe von RLi zu den Sulfonamiden zu beobachten ist.

Daß die gleichen Produkte (7) und (8) auch bei Behandlung der Sulfonamide (1) und (2) mit konzentrierter Schwefelsäure entstehen, ist seit langem bekannt^[3] und konnte jetzt von uns bestätigt werden (Ausbeute > 50%). Die unter der plausiblen Annahme einer intramolekularen^[4] Synchronreaktion formulierbaren MO-Modelle des Übergangszustandes der kationischen Umlagerung lassen sich ohne weiteres auf einen rein thermischen Prozeß übertragen. Bei der Thermolyse des Sulfonamids (1) bei 230°C (12 h) wurden in der Tat bis zu 26% Sulfon (7) isoliert!

Wir ziehen in Betracht, daß eine ähnliche Trichotomie der Umlagerungsmöglichkeiten auch für mit anderen Säureresten substituierte (Di)phenylamin-Derivate bestehen sollte.

Eingegangen am 9. November 1973 [Z 981]

[1] G. Köbrich, Chem. Ber. 92, 2981 (1959). Wir danken Herrn Prof. Köbrich für das Vergleichspräparat.

[2] A priori wäre bevorzugte Metallierung des direkt an die Sulfonyl-Gruppe gebundenen Phenylrings zu erwarten gewesen, da bekannt ist, daß z.B. Diphenylsulfon durch Butyllithium sehr leicht in *ortho*-Stellung metalliert wird [vgl. J. M. Mallan u. R. L. Bebb, Chem. Rev. 69, 693 (1969)]. Eine kinetisch kontrollierte Primärmetallierung der entsprechenden Positionen in (1) und (2) mit anschließender Transmetallierung ist nicht auszuschließen. – Sie konnte inzwischen (Anmerkung bei der Korrektur, 8. 3. 1974) nachgewiesen werden.

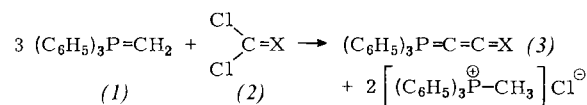
[3] J. Halberkann, Ber. Deut. Chem. Ges. 55, 3074 (1922).

[4] Vgl.: M. J. S. Dewar in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Wiley-Interscience, New York 1963, Bd. 1, S. 308.

Neue Synthese von Keteniminyliden-triphenylphosphoranen und Thioketenyliden-triphenylphosphoran

Von Hans Jürgen Bestmann und Günter Schmid^[*]

Bei der Umsetzung von Methyltriphenylphosphoran (1) mit Isocyanidchloriden ((2), X=N–R) im Molverhältnis 3:1 bilden sich durch doppelte Umylidierung^[1] neben Methyltriphenylphosphoniumchlorid, das aus der Reaktionslösung ausfällt, Keteniminyliden-triphenylphosphorane ((3), X=NR).



Die analoge Reaktion von (1) mit Thiophosgen ((2), X=S) ergibt Thioketenyliden-triphenylphosphoran ((3), X=S)^[2].

Tabelle 1. Produkte vom Typ (3).

| Verbindung | X | Fp [°C] | Ausbeute [%] |
|------------|--|---------|--------------|
| (3a) | N–C ₆ H ₅ | 151–152 | 80 |
| (3b) | N– <i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl | 183 | 75 |
| (3c) | N– <i>o,p</i> -C ₆ H ₃ Cl ₂ | 161 | 73 |
| (3d) | N–CH ₃ | 157–158 | 70 |
| (3e) | N–C ₆ H ₁₁ | 137–139 | 68 |
| (3f) | S | 218–220 | 60 |

Im IR-Spektrum der Verbindungen (3) erscheint jeweils eine starke Kumulen-Bande bei 2000 cm⁻¹; an (3f) beobachtet man zusätzlich eine Absorption bei 2150 cm⁻¹.

Arbeitsvorschrift:

Zur salzfreien Lösung^[1b] von 124 g (450 mmol) Methyltriphenylphosphoran in 1 l Benzol-Tetrahydrofuran (1:1) tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur 150 mmol eines Isocyanidchlorids. Nach 1 h wird vom Niederschlag (Methyltriphenylphosphoniumchlorid) abgesaugt, aus dem Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Äthylacetat umkristallisiert. Ausbeuten und Schmelzpunkte der so erhaltenen Keteniminyliden-triphenylphosphorane zeigt Tabelle 1.

Eingegangen am 4. Dezember 1973 [Z 986]

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. G. Schmid
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

[1] a) H. J. Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962); b) Angew. Chem. 77, 609 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 583 (1965).

[2] Zu einer völlig anders verlaufenden Synthese der Verbindungen (3) vgl.: C. N. Matthews u. G. H. Birum, Tetrahedron Lett. 1966, 5707; J. Amer. Chem. Soc. 90, 3842 (1968); G. H. Birum u. C. N. Matthews, Chem. Ind. (London) 1968, 653.

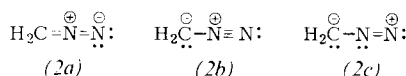
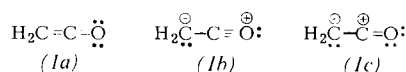
¹³C-NMR-Spektren von Diazoalkanen^[1]

Von Joachim Firl, Wolfgang Runge und Werner Hartmann^[*]

Aus der extremen Abschirmung des terminalen C-Atoms sowie der chemischen Verschiebung des mittleren C-Atoms im ¹³C-NMR-Spektrum^[2] von Keten (1) geht – in Einklang mit anderen experimentellen Befunden – hervor, daß die mesomere Grenzform (1b) wesentlich zur Beschreibung des Grundzu-

[*] Univ.-Doz. Dr. J. Firl, Dr. W. Runge und Dipl.-Chem. W. Hartmann
Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

stands beiträgt. Der entsprechenden Grenzstruktur (2b) wird auch in der VB-Beschreibung des Grundzustands des isoelektronischen Diazomethans (2) das größte Gewicht eingeräumt^[3,4].



Da C-Atome in hinreichend ähnlichen Bindungsverhältnissen vergleichbare NMR-Verschiebungen aufweisen, sollte für das (terminale) C-Atom in Diazomethan eine ähnlich starke Abschirmung zu erwarten sein wie im Fall des Ketens.

Wir haben die ¹³C-NMR-Spektren einer Reihe von Diazoalkanen gemessen (vgl. Tabelle 1).

Das charakteristische Merkmal dieser Spektren ist die extreme Abschirmung des formal sp²-hybridisierten Diazomethylenkohlenstoffs [typischer Signalbereich von 23.1 (Diazomethan) bis 62.5 ppm (Diphenyldiazomethan)]. Sein Resonanzbereich unterscheidet sich deutlich von dem, der für sp²-hybridisierten Kohlenstoff mit Doppelbindung zu Stickstoff als normal angesehen wird. Im Vergleich zu analog substituierten Iminen erscheint die Resonanz dieses C-Atoms um 100–120 ppm nach höherem Feld verschoben. In der Stärke der Abschirmung wird es nur vom terminalen C-Atom in den isoelektronischen Ketenen übertroffen^[1,5].

Die Theorie der chemischen Verschiebung sagt für zunehmende Elektronendichte zunehmende Abschirmung voraus. Die sowohl an Ketenen als auch an Diazoalkanen gefundene anomale Abschirmung des sp²-C-Atoms bestätigt qualitativ die weitge-

ration zusammenzuhängen. Dies wird durch ebenso außergewöhnliche ¹³C-NMR-Daten von Molekülklassen mit ähnlichen π-Bindungsverhältnissen, z. B. den kürzlich von Roberts et al. beschriebenen Nitriloxiden^[6], bestätigt.

Eingegangen am 25. Oktober,
in veränderter Form am 8. November 1973 [Z 982]

[1] Teil eines Vortrags auf der Herbsttagung des Deutschen Arbeitskreises für Spektroskopie, Düsseldorf, Oktober 1973. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[2] J. Firl u. W. Runge, Angew. Chem. 85, 671 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 668 (1973).

[3] C. B. Moore u. G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 40, 1529 (1964).

[4] J. Del Bene u. H. H. Jaffé, J. Chem. Phys. 50, 1126 (1969).

[5] G. A. Olah u. P. W. Westermann, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3766 (1973).

[6] M. Christl, J. P. Warren, B. L. Hawkins u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4392 (1973).

Methode zur Berechnung induktiver und konjugativer Effekte – Anwendung auf Tropon^[1]

Von Claus Müller, Armin Schweig und Hans Vermeer^[*]

Mit dieser Arbeit möchten wir auf eine sehr leistungsfähige Methode^[2–4] zur Berechnung und Unterscheidung induktiver und konjugativer Effekte aufmerksam machen. Die quantitative Erfassung solcher Effekte ist für die Organische Chemie von grundlegender Bedeutung.

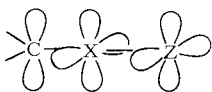
Die Methode sei exemplarisch an Tropon (2) erklärt. Dazu gehen wir von den gemessenen^[5–7] Orbitalenergien der beiden obersten besetzten π-MOs in 1,3,5-Cycloheptatrien (1) aus und berücksichtigen schrittweise anhand von Modellrechnungen alle Konformations-, Konjugations- sowie induktiven Effekte, die beim Übergang von nicht planarem^[8] (1) zu planarem^[9] (2) auftreten. Schließlich vergleichen wir die so vorher-

Tabelle 1. ¹³C-NMR-Daten von Diazoalkanen R¹R²C=N₂, δ_{C(TMS)} [ppm] [a].

| Verbindung | R ¹ | R ² | δ _{C(>CN₂)} | δ _{C(R²)} | δ _{C_p} |
|------------|-------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---|----------------------------|
| (2) | H | H | 23.1 | — | — |
| (3) | C ₆ H ₅ | H | 47.2 | — | 123.8 |
| (4) | C ₆ H ₅ | CH ₃ | 51.2 | 10.0 (CH ₃) | 123.4 |
| (5) | C ₆ H ₅ | C ₂ H ₅ | 57.2 | 16.9 (CH ₃), 11.1 (CH ₂) | 123.2 |
| (6) | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 62.5 | 129.3 (C _s), 129.0 (C _m), 124.9 (C _o) | 125.4 |
| (7) | H | CO ₂ CH ₃ | 46.3 | 167.6 (CO), 52.1 (OCH ₃) | — |

[a] Aus ¹H-breitbandentkoppelten PFT-Spektren in CDCl₃ bei 0°C mit TMS als interner Standard; Bruker-HX-90-NMR-Spektrometer; 22.63 MHz.

hende Ähnlichkeit der π-Bindungsverhältnisse beider Verbindungsklassen (hohe π-Elektronendichte an sp²-C). Die paramagnetische Verschiebung des Methylen-C-Atoms in Diazoalkanen relativ zu den Ketenen ist vermutlich allein auf die größere Elektronegativität der N₂-Gruppe gegenüber der CO-Gruppe und die dadurch bewirkte Verringerung der σ-Elektronendichte zurückzuführen.



Die π-Elektronenstruktur von Keten und Diazomethan lässt sich durch zwei orthogonale π-Systeme beschreiben^[4], wovon eines – mit zwei Elektronen besetzt – über zwei Zentren (CO, NN) delokalisiert ist, das andere über drei Zentren, vom terminalen Heteroatom zum terminalen C-Atom; das zweite System enthält vier Elektronen und ist somit isoelektronisch zum Allyl-Anion. Die anomale Abschirmung der terminalen C-Atome scheint mit dieser speziellen Elektronen- und Kernkonfigu-

gesagten Orbitalenergien der beiden obersten besetzten π-MOs in (2) mit den photoelektronen(PE)-spektroskopisch gemessenen Werten^[6,7]. Die Übereinstimmung von vorhergesagten und gemessenen Werten spiegelt die Zuverlässigkeit der in Rechnung gestellten konjugativen sowie induktiven Wirkungen wider.

Die Umwandlung der beiden obersten besetzten π-MOs in (1) in die entsprechenden MOs π(b₁) (Bauch an der Carbonylgruppe) und π(a₂) (Knoten an der Carbonylgruppe) in (2) vollzieht sich in vier Schritten (vgl. Abb. 1): 1. Berechnung des Konformationseffekts. Wir verstehen darunter die Änderung der Orbitalenergien bei der Umwandlung von (1) in planares Cycloheptatrien (1a). Der Konformationseffekt umfaßt alle dabei auftretenden π-π- und σ-π-(Hyperkonjugations-)Wechselwirkungen. – 2. Berechnung des Hyperkonjugationseffekts einer CH₂-Gruppe in (1a). Nach Berücksichtigung dieses Effekts kommen wir zu π-MO-Energien des

[*] Prof. Dr. A. Schweig, Dipl.-Chem. C. Müller und Dr. H. Vermeer
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
355 Marburg, Biegenstraße 12