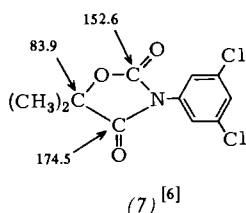


Tabelle 1. Synthetisierte Verbindungen.

	Ausb. [%]	Umkristallisiert aus	Fp [°C]	M ⁺⁺ [ber./gef.]
(2a)	42	Tetrachlorkohlenstoff	82–83	238.0775/238.0781
(2b)	56	Tetrachlorkohlenstoff	93–94	252.0931/252.0904
(2c)	74	n-Hexan/Chloroform	119–120	317.9859/317.9850
(3a)	78	Ether/Chloroform	105–106	238.0774/238.0763
(3b)	84	Ether/Petrolether	93–94	252.0931/252.0941
(3c)	≈ 100	Ether/Chloroform	121–122	317.9859/317.9868
(4a)	64	Methanol	165–166	357.1145/357.1128
(4b)	70	n-Hexan/Chloroform	192–193	371.1302/371.1322
(4c)	73	n-Hexan/Chloroform	203–204	437.0228/437.0207
(5)	82	Methanol	190–191	296.0829/296.0807
(6)	24	Tetrachlorkohlenstoff	138–139	237.0999/237.0992

Phenyl- und *tert*-Butyl-isothiocyanat, Dicyclohexylcarbodiimid, Aceto- und Benzonitril reagieren nicht mit (2), aber mit Phenyl-isocyanat bei Raumtemperatur bilden sich die Oxazolidinimine (4a) bis (4c) mit guten Ausbeuten (siehe Tabelle 1).

Die IR-Spektren (KBr) von (4) zeigen die charakteristischen Imin-Banden bei 1700 bis 1710^[5] und 1600 cm⁻¹. Aus den NMR-Spektren folgt das Vorhandensein zweier äquivalenter Methylgruppen (¹H-NMR-Signal bei δ = 1.95 und ¹³C-NMR-Signal bei δ = 25). Das ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) enthält die Signale der Ring-C-Atome bei δ = 147 (C-2), 168 (C-4) und 88 (C-5). Das Signal bei δ = 88 zeigt, daß die Addukte (4) eine O=C–C-Gruppe enthalten, so daß Addition an die C=O-Bindung und nicht an die C=N-Bindung des Isocyanates stattgefunden haben muß. Die Modellverbindung (7)^[6] ergibt ein ähnliches ¹³C-NMR-Signal, während das entsprechende C-Atom eines Hydantoinis etwa bei δ = 60 absorbiert^[7].



In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur erhält man durch saure Hydrolyse von (4b) in Ethanol bei Raumtemperatur die Verbindung (5) mit 82 % Ausbeute. IR-Spektrum (1795, 1625 cm⁻¹)^[5] und ¹³C-NMR-Spektrum [δ = 153 (C-2), 86.4 (C-5); vergleichbar mit den Signalen der Modellverbindung (7)] identifizieren die Verbindung (5), die – wie zu erwarten^[8] – bei der Hydrolyse mit 20proz. KOH in Methanol in das Urethan (6) übergeht.

Arbeitsvorschriften

Synthese von (2a) bis (2c): Man behandelt die Ketenimine (1) bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:5 mit Methansulfonylazid, bis die Gasentwicklung aufhört (1 bis 2 Tage). Überschüssiges Azid wird bei Raumtemperatur und vermindertem Druck abdestilliert. Den Rückstand kristallisiert man aus CCl₄ [(2a) und (2b)] oder n-Hexan/Ether [(2c)] um.

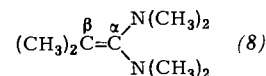
Cycloaddition: Ein Gemisch aus (2) und Phenyl-isocyanat (Molverhältnis 1:10) wird 2 bis 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Isocyanat entfernt man im Vakuum und kristallisiert den Rückstand aus dem in Tabelle 1 genannten Lösungsmittel um.

Eingegangen am 9. März 1977 [Z 738]

[1] H. Quast, E. Schmitt, Angew. Chem. 82, 395 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 381 (1970); H. Quast, L. Bieber, Angew. Chem. 87, 422 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 428 (1975); H. Quast, P. Schäfer, Tetrahedron Lett. 1977, 1057.

[2] Die Bildung der Verbindungen (2a) bis (2c) läßt sich durch 1,3-dipolare Cycloaddition des Azids an die C=C- und/oder C=N-Bindung des Ketenimins erklären. Die entstehenden sulfonyl-substituierten Addukte sollten unbeständig sein und unter Abspaltung von Stickstoff in (2) übergehen.

[3] Die Verbindung (8) zeigt ¹³C-NMR-Signale (CDCl₃) bei δ = 96 (C-β) und 150 (C-α).



[4] a) Alkyliden-aziridine haben IR-Absorptionen bei 1770 bis 1792 cm⁻¹; M. G. Ettlinger, F. Kennedy, Chem. Ind. (London) 1956, 166; A. T. Bottini, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 79, 1462 (1957); H. Quast, W. Risler, Angew. Chem. 85, 411 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 414 (1973). – b) C=C-Streckschwingungen niedriger Frequenzen kennt man bei Alkyliden-cyclopropanen und -aziridinen, die am Ring eine Ethoxycarbonyl-Gruppe tragen: J. Meinwald, J. W. Wheeler, A. A. Nimetz, J. S. Liu, J. Org. Chem. 30, 1038 (1965); J. K. Crandall, W. W. Conover, J. B. Komin, ibid. 40, 2042 (1975); M. Vidal, A. Dussauge, M. Vincens, Tetrahedron Lett. 1977, 313; E. M. Bingham, J. C. Gilbert, J. Org. Chem. 40, 224 (1975).

[5] C. J. Wilkerson, F. D. Greene, J. Org. Chem. 40, 3112 (1975).

[6] Diese Verbindung ist als Fungizid im Handel: Chem. Abstr. 71, 101838a (1969). – Die durch Pfeile mit der Formel verbundenen Zahlen sind die δ-Werte der ¹³C-NMR-Signale in [D₆]-Dimethylsulfoxid.

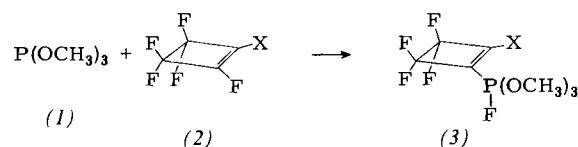
[7] L. F. Johnson, W. C. Jankowski: Carbon-13 NMR Spectra. A Collection of Assigned, Coded and Indexed Spectra. Wiley, New York 1972, Spektrum Nr. 178.

[8] H. Rollema, A. Westerbrink, Pharm. Weekbl. 107, 652 (1972); Chem. Abstr. 78, 7869j (1973).

Phosphorane als Zwischenstufen der Michaelis-Arbusov-Reaktion^[**]

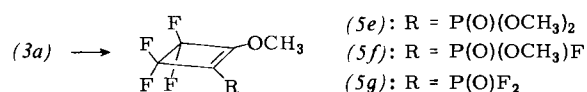
Von Gert Bauer und Gerhard Hägele^[*]

Die Michaelis-Arbusov-Reaktion wird zumeist mit einem Phosphoniumion als Zwischenstufe formuliert^[1]. Nur wenige Hinweise lassen vermuten, daß auch Phosphorane als Zwischenstufen in Betracht kommen^[2]. Es gelang uns jetzt erstmalig, aus Trimethylphosphit und 1-Halogen(pentafluor)cyclobutenen die Cyclobutenyl(fluor)trimethoxyphosphorane (3) in reiner Form mit praktisch quantitativen Ausbeuten darzustellen.



(a): X = F; (b): X = Cl; (c): X = Br; (d): X = I

Während die reinen Phosphorane (3) bei Temperaturen um 0°C relativ beständig sind, induzieren Erwärmen oder überraschenderweise auch Lösen in Methylenechlorid autogene Zersetzungsreaktionen: Aus (3a) erhält man dabei nicht das erwartete Michaelis-Arbusov-Produkt (4a), sondern die Verbindungen (5e) bis (5g).

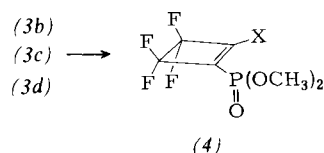


Aus (3b) bis (3d) entstehen dagegen die gewünschten Phosphorsäure-dimethylester (4).

[*] Prof. Dr. G. Hägele, Dr. G. Bauer
 Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
 Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Folgereaktionen^[3] der hier erstmals dargestellten Phosphonsäure-ester des Typs (4) zeigen, daß die Gruppe P(O)(OCH₃)₂ das vinylich gebundene Halogen aktiviert.



Strukturen und Reinheit der Verbindungen (3) bis (5) sind durch Elementaranalysen und NMR-Spektren (Tabelle 1), für (4) und (5) auch durch Gaschromatogramme und Massenspektren gesichert.

Arbeitsvorschriften

(2-Chlor-3,3,4,4-tetrafluorocyclobuten-1-yl)fluor(trimethoxy)phosphoran (3b): 8.9 g (0.05 mol) (2b) werden in Ether unter wasserfreiem Stickstoff gelöst und tropfenweise mit 6.2 g (0.05 mol) (1) versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird 1 h unter Rückfluß erwärmt. Abdestillieren flüchtiger Bestandteile bei 30°C/0.05 Torr hinterläßt 15 g (nahezu quantitative Ausbeute) (3b) als reine, farblose Flüssigkeit.

Tabelle 1. NMR-Daten der Verbindungen (3b) und (4b) [a].

Chemische Verschiebung [b]										
	δ_P	$\delta_{F(1,2)}$	$\delta_{F(3,4)}$	$\delta_{F(PF)}$	δ_H					
(3b)	-72.82	49.736	45.539	87.50	3.730					
(4b)	0.11	50.810	45.918	—	3.875					
Kopplungskonstanten [c]										
	$^1J_{PF}$	$^3J_{PF}$	$^4J_{PF}$	$^2J_{FF(1,2)}$	$^2J_{FF(3,4)}$	$^3J_{FF}^{cis}$	$^3J_{FF}^{trans}$	$^4J_{FF}$	$^4J_{FH}$	$^3J_{PH}$
(3b)	-8.45	∓ 3.88	± 12.59	195.27	190.23	-14.59	+25.96	0.7	1.81	15.13
(4b)	—	∓ 4.86	± 12.24	197.04	196.41	-12.57	+27.88	—	—	11.67

[a] (3b) als gesättigte Lösung in Ligroin (Kp=40 bis 60°C); (4b): 50 Vol.-% in CCl₄.

[b] δ_P gegen 85proz. H₃PO₄; δ_F gegen C₆F₆; δ_H gegen TMS.

[c] J-Werte in Hz.

2-Chlor-3,3,4,4-tetrafluorocyclobuten-1-ylphosphonsäuredimethylester (4b): 12.1 g (0.04 mol) (3b) werden in 200 ml CH₂Cl₂ gelöst. Nach beendeter Gasentwicklung läßt man 30 min bei Raumtemperatur stehen und erhitzt anschließend 10 min unter Rückfluß. Fraktionierende Destillation liefert 6.45 g (60%) (4b), Kp=48°C/0.02 Torr, n_D^{25} = 1.4022. Farblose Flüssigkeit.

Eingegangen am 17. Mai 1977 [Z 739]

[1] Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1964, Bd. 12/1, S. 433; Bd. 12/2, S. 80; Kosolapoff-Maier: Organo-Phosphorus Compounds. Wiley, New York 1972, Bd. 7, S. 23, und dort zitierte Literatur.

[2] I. L. Knunyants, V. V. Tyuleva, E. Ya. Pervova, R. N. Sterlin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1964, 1797; Bull. Akad. Sci. USSR 1964, 1705; Chem. Abstr. 62, 2791d (1965).

[3] G. Bauer, Dissertation, Universität Düsseldorf 1977.

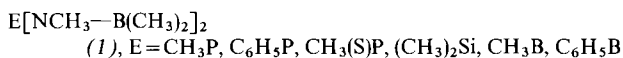
Neue Wege zu viergliedrigen Bor-Stickstoff-Heterocyclen

Von Wolfgang Storch, Wolfgang Jackstiess, Heinrich Nöth und Gerhard Winter[*]

Bei der Kondensation von Bor-Stickstoff-Verbindungen entsteht bevorzugt das Borazin-Ringsystem^[1]. Dabei geht dem Ringschluß der Aufbau von B—N-Ketten voraus^[2]. Analoge

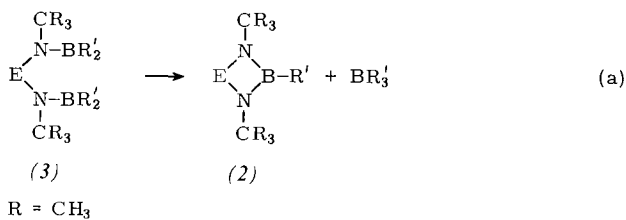
[*] Prof. Dr. H. Nöth, Dr. W. Storch, cand. chem. W. Jackstiess, cand. chem. G. Winter
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

gilt für die Bildung von Heteroborazinen^[3]. Bei der Thermolyse von Borylaminoelement-Verbindungen vom Typ (1)^[4]

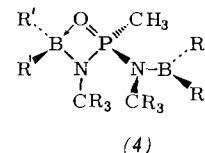


entstehen Trimethylboran, oligo- und/oder polymere Imino-element-Verbindungen (ENCH₃)_n sowie Borazin- und Heteroborazin-Derivate. Im Gegensatz dazu erhält man ausschließlich die hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Diazaboretidine (2)^[5], wenn durch Einführung der sperrigen *tert*-Butylgruppe an Stelle der CH₃-Gruppe an den N-Atomen in (1) die intermolekulare Kondensation verhindert wird. Ausbeuten und charakterisierende Daten ausgewählter Verbindungen enthält Tabelle 1.

Ausgangsverbindungen des Typs (3) sind durch Umsetzung der entsprechenden N-Lithio-Derivate der Diamine E(NHCR₃)₂ mit R₂BX (X = Cl, Br, R' = CH₃, C₂H₅; X = R' = F) zugänglich. Ihre thermische Stabilität hängt von der Natur des Elementes E und von der Wanderungstendenz des Substituenten R' ab. So sind die Verbindungen (3) mit E = (CH₃)₂Si, CH₃P oder CH₃(S)P sowie R' = CH₃ bei Raumtemperatur instabil. Entsprechend erhält man bei der Aufarbeitung von Ansätzen zu ihrer Synthese nur (2a), (2b) bzw.



(2c). Mit R' = C₂H₅ erhöht sich die Schwelle der BR₃-Eliminierung auf 70 bis 75°C. Besonders stabil ist (3) mit E = CH₃(O)P und R' = CH₃; Ursache dafür ist die durch NMR-Spektroskopie gesicherte intramolekulare B—O-Koordination gemäß (4).



Anders als die Umsetzung von E[N(Li)C(CH₃)₃]₂ mit R₂BX liefern die Reaktionen mit RBX₂ oder BX₃ selbst bei -70°C meist schwer trennbare Gemische. Grund dafür ist die mit der LiX-Bildung konkurrierende Si—N- oder P—N-Spaltung durch die Borhalogenide.

Diazaboretidine^[6] lassen sich nach Reaktion (a) nicht gewinnen, da die Bis(borylamino)borane (3), E = RB, bisher unzugänglich sind. Hingegen führt die Umsetzung von Borhalogeniden RBX₂ und BX₃ mit den Diazadistannetiden (5) nach (b) bereits unter milden Bedingungen zu den äußerst