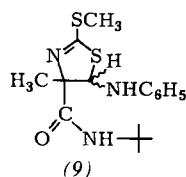
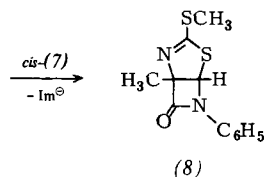
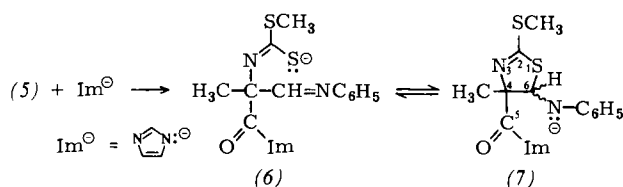
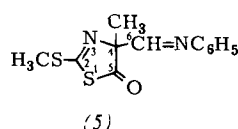
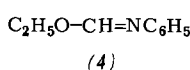
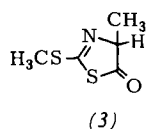
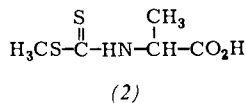
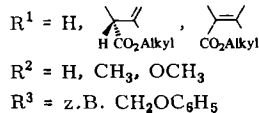
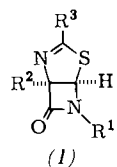


sich (5) in das β -Lactam^[5] (8) um, Ausbeute 88 %. Die IR-Daten [(Film): 1750 (C=O), 1540 cm^{-1} (C=N)], das ^1H -NMR-Spektrum [(CDCl_3): $\tau=4.39$ (s, 5-H), 7.49 (s, SCH_3), 8.26 (s, CH_3)] sowie der Verlust von Phenylisocyanat im Massenspektrum^[6] belegen die Struktur (8).



Vermutlich wird primär das Thiazolinon (5) zum Acylimidazolid (6) geöffnet, das sich im Gleichgewicht mit seinen (diastereomeren) cyclischen Tautomeren (7) befindet, von denen nur *cis*-(7) zum Bicyclus (8) reagiert. Als Hinweis auf diesen Verlauf werten wir, daß das irreversibel eintretende *tert*-Butylamin mit (5) (30 min bei 25°C, in Dichlormethan) das 5-Amino- Δ^2 -thiazolin-4-carboxamid^[5, 7] (9) liefert.

Versuche sind in Gang, die β -Lactam-Synthese auch auf solche Formimidsäureester (4) zu erweitern, welche am Stickstoff entweder zur Cyclisierung geeignete oder gegen Wasserstoff austauschbare Gruppen tragen.

4-Methyl-2-methylthio-4-(*N*-phenylimino)methyl- Δ^2 -1,3-thiazolin-5-on: Eine Lösung von 8.1 g (0.05 mol) frisch destilliertem^[8] (3)^[3], 7.5 g (0.05 mol) (4)^[4] und 0.8 g (20 mol-%) Pyridin in 100 ml wasserfreiem Benzol destilliert man während 18 h an einer 50-cm-Füllkörper-Kolonne und nimmt am Kolonnenkopf pro min ca. 10 ml Benzol-Ethanol-Gemisch ab. Durch Hinzufießen von Benzol läßt man das Volumen nicht unter 50 ml sinken. Schnelle Destillation des Rückstandes über eine kurze Destillierbrücke ergibt 8.8 g (67 %) (5), $K_p=145$ bis 148°C/0.05 Torr, als viskoses Öl.

1-Methyl-3-methylthio-6-phenyl-4-thia-2,6-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (8): Die Suspension aus 0.66 g (2.5 mmol) (5), 0.17 g (2.5 mmol) Imidazol und 0.060 g (2.5 mmol) Natriumhydrid in 15 ml wasserfreiem Benzol und 1 ml Tetrahydrofuran erhitzt man unter N_2 bei kräftigem Rühren 5 h zum Sieden. Man saugt vom Ungelösten ab (Feuchtigkeitsausschluß), extrahiert den Rückstand mit heißem Ben-

zol und isoliert aus dem Filtrat 0.58 g (88 %) (8), $\text{Fp}=126$ bis 127°C (aus Methanol).

Eingegangen am 4. Mai,
in veränderter Form am 27. Mai 1977 [Z 750]

CAS-Registry-Nummern:

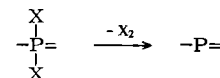
(3): 63148-45-8 / (4): 6780-49-0 / (5): 63148-46-9 / (8): 63148-47-0.

- [1] a) R. D. G. Cooper, F. L. José, J. Am. Chem. Soc. 92, 2575 (1970); b) J. E. Baldwin, F. J. Urban, R. D. G. Cooper, F. L. José, ibid. 95, 2401 (1973); c) S. Nakatsuka, H. Tanino, Y. Kishi, ibid. 97, 5008, 5010 (1975); H. Tanino, S. Nakatsuka, Y. Kishi, Tetrahedron Lett. 1976, 581; d) G. Franceschi, M. Foglio, P. Masi, A. Suarato, G. Palmidessi, L. Bernardi, F. Arcamone, G. Cainelli, J. Am. Chem. Soc. 99, 248 (1977).
- [2] Dargestellt aus Kalium-alaninat, Carbondisulfid und Methyljodid in Anlehnung an: A. H. Cook, G. Harris, I. Heilbronn, G. Shaw, J. Chem. Soc. 1948, 1056.
- [3] J. H. Davies, R. H. Davis, DOS 2205861 (1972), Shell Internationale Research Maatschappij, N. V.; Chem. Abstr. 77, 140039 (1972).
- [4] L. Claisen, Justus Liebigs Ann. Chem. 287, 360 (1895).
- [5] Korrekte C,H-Analysen liegen vor.
- [6] Zu den Massenspektren von (1) vgl. [1 b].
- [7] 4:3-Gemisch der Diastereomere, Ausbeute 74 %. IR (Film): 3360 und 3320 (NH), 1660 und 1460 ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$), 1540 cm^{-1} (C=N); ^1H -NMR (CDCl_3): $\tau=3.77$ und 5.86 sowie 4.43 und 4.93 (d, $J=11$ Hz, 5-H und 5-NH).
- [8] (3) dimerisiert beim Aufbewahren zu 2-[(Methylthio)thiocarbonylamino]propionsäure-(4-methyl-2-methylthio-1,3-thiazol-5-yl)ester, bildet sich aber bei der Destillation quantitativ zurück.

1,2,4,3 λ^3 -Triazaphosphole durch reduktive ($\sigma^4 \rightarrow \sigma^2$)-Eliminierung am Phosphor^[1]

Von Alfred Schmidpeter, Jörg Lubert und Helmut Tautz^[2]

Reduktive Eliminierungen, die vom vierfach zum zweifach koordinierten Phosphor führen,



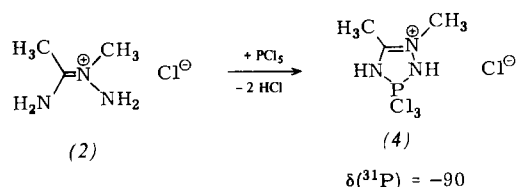
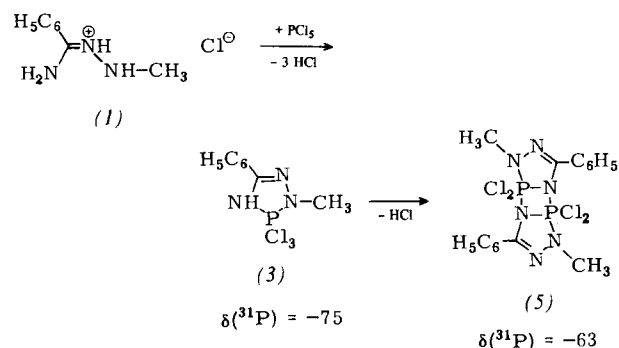
sind an acyclisch gebundenem Phosphor unbekannt und bisher einzig an Phosphabenzolen gefunden worden, dort freilich in großer Zahl^[2]. Sie sind offenbar auf den Phosphor im cyclischen 6 π -System beschränkt und bezeugen die Begünstigung des σ^2 -gegenüber dem σ^4 -Phosphorsystem. Den ersten anderen Fall beobachteten wir nun bei 1,2,4,3-Triazaphospholen. Er zeigt im gleichen Sinne, daß die Aromatizität der Azole in den σ^2 -Phosphaderivaten besser erhalten bleibt als in den σ^4 -Derivaten.

Bei der Erweiterung früherer Untersuchungen^[3] zur Reaktion von Acylhydrazinen mit Phosphorpentachlorid fanden wir, daß an N^1 oder N^2 monosubstituierte Amidrazon-hydrochloride, z. B. (1) bzw. (2)^[4], mit PCl_5 schon bei 0°C zu 3,3,3-Trichlor-1,2,4,3 λ^5 -triazaphospholinen, wie (3), bzw. ihren Hydrochloriden, wie (4), kondensieren. (3) verliert bei Raumtemperatur weiter HCl und geht in das 1,2,4,3 λ^5 -Triazaphosphol-Dimere (5) über, während (4) auch noch bei 100°C diesbezüglich stabil ist.

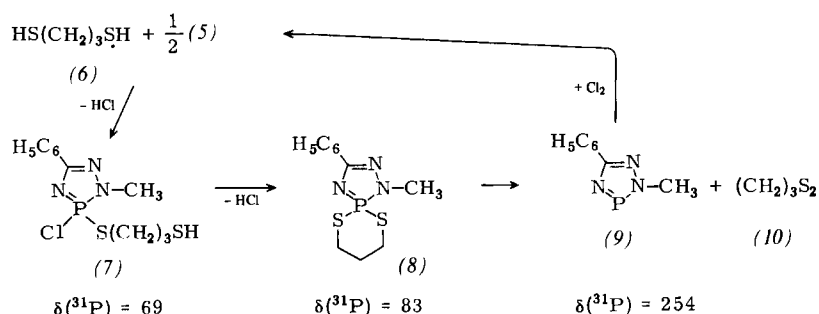
In allen Produkten liegt der Phosphor aufgrund seines Fünfringeinbaus^[5] pentakoordiniert vor; die ^{31}P -NMR-Verschiebungen zu hohem Feld (negatives Vorzeichen) belegen das. Erst bei der Substitution von Cl durch O-, N- oder S-gebundene Gruppen entstehen daraus 1,2,4,3 λ^5 -Triazaphosphole mit tetrakoordiniertem Phosphor^[6].

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dr. J. Lubert, Dipl.-Chem. H. Tautz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

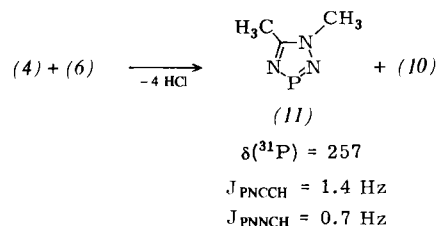
Die Umsetzung von (5) mit 1,3-Propandithiol (6) (oder 1,2-Ethandithiol) und Triethylamin führt über die spektroskopisch nachweisbaren Substitutionsstufen (7) und (8) in einer



anschließenden, nur wenig langsameren, reduktiven Eliminierung zum 1,2,4,3 λ^3 -Triazaphosphol (9)^[7]; typische Produktverteilung nach 3 h bei 40°C in CHCl₃: 10 % (7), 40 % (8), 50 % (9).



In gleicher Weise entsteht aus (4) das 1,2,4,3 λ^3 -Triazaphosphol (11). Die Produkte (9) und (11) wurden analytisch und spektroskopisch identifiziert; besonders charakteristisch ist die starke Tieffeldverschiebung des ³¹P-NMR-Signals.



Durch PCl₅ oder Cl₃CSCl wird (9) chloriert und wieder in (5) zurückverwandelt.

2-Methyl-5-phenyl-1,2,4,3 λ^3 -triazaphosphol (11):

50 g PCl₅ in 500 ml CH₂Cl₂ und portionsweise zugesetzte 45 g 1-Methylbenzamidrazon-hydrochlorid (1) geben unter HCl-Entwicklung nach 12 h bei Raumtemperatur und nötigenfalls kurzem Rückflußkochen eine fast klare Lösung, die eingedampft wird. Der Rückstand wird mit 300 ml Acetonitril aufgekocht und abgesaugt: 42 g (71 %) (5), farblose Kristalle,

Fp=200 bis 202°C. – Zu 24.3 g (5) in 250 ml Benzol gibt man unter Eiskühlung 10.6 g (6) und 19.8 g Triethylamin in 40 ml Benzol. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Triethylammoniumchlorid abgesaugt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand destilliert: 15.3 g (86 %) (9), Kp=108 bis 110°C/0.1 Torr.

1,5-Dimethyl-1,2,4,3 λ^3 -triazaphosphol (11):

20.6 g 2-Methylacetamidrazon-hydrochlorid (2) werden mit 34.8 g PCl₅ in 500 ml CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur gerührt, und nach 24 h wird das gebildete (4) abgesaugt: 40.0 g (91 %). – 25.9 g (4) werden mit 10.1 g (6) und 40.4 g Triethylamin wie (5) umgesetzt: 3.4 g (29 %) (11), Kp=91 bis 92°C/13 Torr, Fp=39 bis 41°C.

Eingegangen am 27. Mai 1977 [Z 752]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 28705-52-4 / (2): 63148-48-1 / (4): 63148-49-2 / (5): 63148-50-5 / (6): 109-80-8 / (9): 52713-97-0 / (11): 63148-51-6 / PCl₅: 10026-13-8.

- [1] 21. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen (zugleich 59. Mitteilung über Phosphazene). Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 20. Mitteilung: A. Schmidpeter, D. Schomburg, W. S. Sheldrick, J. H. Weinmaier, Angew. Chem. 88, 851 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 781 (1976).
- [2] K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 38, 1 (1973); H. Kanter, W. Molch, K. Dimroth, Chem. Ber. 110, 395 (1977).
- [3] A. Schmidpeter, J. Lubner, Chem. Ber. 108, 820 (1975).

- [4] (2) ist unseres Wissens das erste N²-monosubstituierte Amidrazon. Es wurde aus Acetimid säure-ethylester-hydrochlorid und Methylhydrazin in Ethanol bei –20°C dargestellt [in Analogie zur Synthese unsubstituierter Amidrazone nach W. Oberhammer, Monatsh. Chem. 63, 285 (1933)].
- [5] A. Schmidpeter, J. Lubner, Phosphorus 5, 55 (1975).
- [6] A. Schmidpeter, H. Tautz, F. Schreiber, unveröffentlicht.
- [7] Y. Charbonnel, J. Barrans, Tetrahedron 32, 2039 (1976).

6,7-Diphenyl-2,3-dihydro-1,4-dioxocin^[**]

Von Gerd Kaupp und Michael Stark^[*]

Die Belichtung von 1,2-Diphenylcyclobuten-Derivaten führt in der Regel zur Abspaltung von Diphenylacetylen (α -Spaltung) oder zur oxidativen Bildung von Cyclobuta[1]phenanthrenen (Dehydrocyclisierung)^[1,2]. Dies hängt davon ab, ob sich die Phenylgruppen nach der elektronischen Anregung des *cis*-Stilben-Chromophors ungehindert drehen können, oder ob die partiellen Rotationen sterisch behindert sind^[3]. Wir berichten hier über eine bei Cyclobutenphotolysen selte-

[*] Univ.-Doz. Dr. G. Kaupp, Dipl.-Chem. M. Stark
 Chemisches Laboratorium der Universität
 Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.