

durch $^2,3J_{\text{PH}}$ -Kopplungen ($J_{\text{PCH}} = 13$ bis 15 Hz, $J_{\text{P(N,O)CH}} = 14$ bis 15 Hz) aufgespalten sind, die für die äquatoriale Stellung üblich sind. Ausnahmen bilden (9i) mit nicht äquivalenten Methylgliedern im Dioxaphospholan-Ring und vermutlich auch (9j). Die axial-äquatoriale Stellung des dritten Rings zwingt hier den Bicyclus in die faciale Position (vgl. [7]). Die beiden Thiazol-Protonen in (7) geben ABX-Signale mit $\delta^1\text{H}(4) = 6.0$ bis 6.7 ; $J_{\text{PNCH}} = 1.0$ bis 1.5 Hz und $\delta^1\text{H}(5) = 5.6$ bis 5.9 ; $J_{\text{PNCH}} = 1.4$ bis 4.2 Hz.

Tabelle 1. Farbe, Schmelzpunkte [$^{\circ}\text{C}$] und $\delta(^{31}\text{P})$ der Verbindungen (6), (7) und (9). Wenn für eine Verbindung kein Schmelzpunkt angegeben ist, liegt sie als Öl vor.

	R^1	R^2	(6)	(7)	(9)
(a)	CH_3	CH_3	dunkelrot	– 35.2	dunkelrot – 39.2
(b)	CH_3	C_6H_5			107–108 – 37.8
(c)	C_6H_5	C_6H_5	orange 160–162	– 44.0	orange 164–166 – 48.0
(d)	CH_3	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$			rot – 37.1
(e)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	orange 155–158	– 35.9	rot – 40.0
(f)	CH_3O	CH_3O	dunkelgelb 130 (Zers.)	– 48.6	rot – 52.5
(g)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	rot	– 59.1	– 54.8
(h)	$\text{CH}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{NCH}_3$				orange 115–117 – 34.2
(i)	$\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}$				gelb 110 (Zers.) – 28.4
(j)	$\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$				dunkelgelb – 29.4

Arbeitsvorschrift

20 mmol (2), (3) oder (8) und 20 mmol Triethylamin in 30 ml wasserfreiem Benzol (Suspension) werden unter N_2 mit 20 mmol Chlorphosphan (1) versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur trennt man das Triethylammoniumchlorid ab, wäscht mit Benzol, dampft die Filtrate ein, chromatographiert das Rohprodukt an Al_2O_3 und/oder kristallisiert aus Acetonitril um. Zum Teil gelang es nicht, die Produkte zu kristallisieren.

Eingegangen am 6. Oktober 1977 [Z 852]

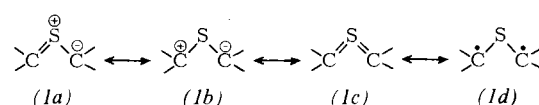
- [1] 25. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclus. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 24. Mitteilung: P. Friedrich, G. Huttner, J. Luber, A. Schmidpeter, Chem. Ber. 111 (1978), im Druck.
- [2] D. A. Balderin, A. B. P. Lever, R. V. Parish, Inorg. Chem. 8, 107 (1969).
- [3] A. Schmidpeter, J. H. Weinmaier, Angew. Chem. 87, 517 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 489 (1975).
- [4] Gleiches gilt für den zweiten Schritt der Addition von (2) und (3) an ein 1,2,4,3 λ^3 -Triazaphosphol: A. Schmidpeter, M. Junius, J. H. Weinmaier, J. Barrans, Y. Charbonnel, Z. Naturforsch. B32, 841 (1977).
- [5] Die [4+1]-Addition von Azopyridin an ein Carben ist beschrieben worden: J. Markert, E. Fahr, Tetrahedron Lett. 1967, 4337.
- [6] B. Chiswell, F. Lions, M. L. Tomlinson, Inorg. Chem. 3, 492 (1964).
- [7] A. Schmidpeter, D. Schomburg, W. S. Sheldrick, J. H. Weinmaier, Angew. Chem. 88, 851 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 781 (1976).

Stabile Thiocarbonyl-ylide

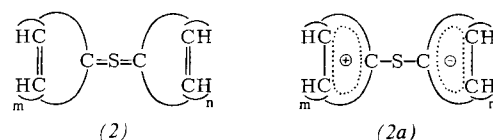
Von Kazuhiro Nakasui, Keitaro Nishino, Ichiro Murata, Hisanobu Ogoshi und Zen'ichi Yoshida[*]

Thiocarbonyl-ylide (1) sind eine Verbindungskategorie, für die sich viele Resonanzstrukturen angeben lassen, z. B. die

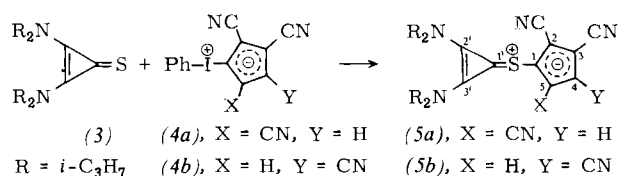
1,3-dipolare Struktur (1b)^[1], die Struktur (1c) mit vierwertigem Schwefel^[2] und die Diradikalstruktur (1d). Seit Kellogg et al.^[3] Thiocarbonyl-ylide als Zwischenstufen nachwiesen, sind stabile Thiocarbonyl-ylide mehrerer Typen dargestellt worden^[4].



Thiocarbonyl-ylide der allgemeinen Formel (2), die zwei maximal ungesättigte Ringe mit ungerader Anzahl Kohlenstoffatome enthalten, könnten durch Beteiligung der aromatischen dipolaren Struktur (2a) am Grundzustand stabilisiert werden, wenn jeder der beiden Ringe die Hückel-Regel erfüllt. Die einfachste Verbindung dieses Typs ist (2), $m = 1$, $n = 2$. Wir berichten hier über die Synthese der ersten stabilen Thiocarbonyl-ylide dieses Typs.



Da das 1,2-Bis(diisopropylamino)cyclopropylsystem^[5a] und die Tricyclopentadienylsysteme^[6] stabile Kationen bzw. Anionen ergeben, gingen wir von Bis(diisopropylamino)cyclopropenthion (3)^[5a] und 1-(Phenylidonium)-2,3,5- (4a)^[7] oder 1-(Phenylidonium)-2,3,4-tricyclopentadienid (4b)^[7] aus. Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen (3) und (4a) oder (4b) in siedendem Chloroform entstanden die erwarteten Thiocarbonyl-ylide (5a) bzw. (5b)^[4d]. In beiden Fällen ließen sich die Ausgangsstoffe nach 1.5 h nicht mehr nachweisen; die Produkte waren nach Chromatographie (kurze Säule, Al_2O_3 , CH_2Cl_2) fast rein. Ihre Struktur wurde durch Elementaranalyse und Spektren (Tabelle 1) gestützt. (5a) und (5b) bilden an der Luft recht stabile farblose Kristalle vom $\text{Fp} = 248$ –250 bzw. 269–271 $^{\circ}\text{C}$ (jeweils aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$); Ausbeute 86 bzw. 71 %.



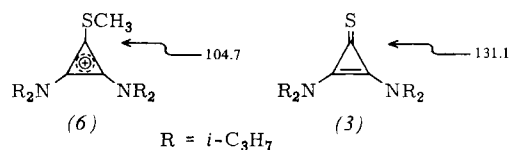
[*] Dr. K. Nakasui, K. Nishino, Prof. Dr. I. Murata [*]
 Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
 Toyonaka, Osaka 560 (Japan)
 Dr. H. Ogoshi, Prof. Dr. Z. Yoshida
 Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University
 Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

[*] Korrespondenzautor.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Eigenschaften von (5a) und (5b).

	(5a)	(5b)
¹³ C-NMR (in CDCl ₃ , TMS intern)		
C-1	109.2	109.9
C—CN	97.4, 98.9, 102.0	97.7, 101.7, 102.5
C-4	108.9	
C-5		105.1
C-1'	124.5	124.8
C-2', C-3'	131.1	130.9
IR (KBr) [cm ⁻¹]		
C≡N	2210	2210
Cyclopropen [5]	1898, 1550	1900, 1550
UV (CH ₃ CN) λ _{max} [nm] (log ε)		
	240 (4.61), 278 (4.23)	223 (4.49), 243 (4.45) s, 285 (4.29), 295 (4.26)
¹ H-NMR (100 MHz, CDCl ₃ , TMS intern)		
4-H	6.78 (1 H, s)	
5-H		6.56 (1 H, s)

Die Hochfeldverschiebung des C-1-Signals im ¹³C-NMR-Spektrum von (5a) und (5b) ist mit derjenigen des Cyclopentadienid-Ions (δ = 102.1)^[8] vergleichbar; dies deutet auf eine erhöhte Elektronendichte an diesem Kohlenstoffatom und steht auch im Einklang mit der ähnlichen Lage des 4-H-Signals im ¹H-NMR-Spektrum von (5a) und des 3-H-Signals von Kalium-1,2,4-tricyclopentadienid (δ = 6.67). Das C-1'-Signal liegt dagegen zwischen den entsprechenden Signalen der Vergleichsverbindungen (6)^[9] und (3)^[9]. Diese Befunde deu-



ten auf einen partiellen Doppelbindungscharakter der (C-1')—S-Bindung. Die Struktur (1a) sollte also beträchtlich zur Stabilisierung der Thiocarbonyl-ylide (5a) und (5b) beitragen.

Eingegangen am 9. September 1977 [Z 837]

CAS-Registry-Nummern:

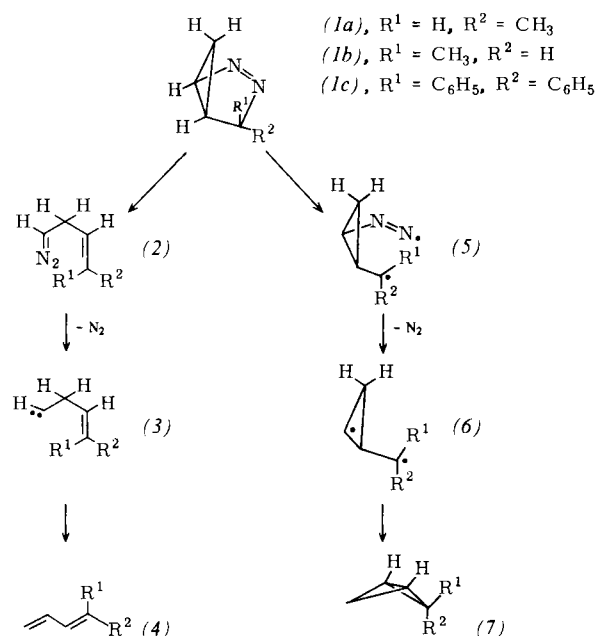
(3): 41597-07-3 / (4a): 51062-50-1 / (4b): 51062-49-8 / (5a): 64315-04-4 / (5b): 64315-05-5.

- [1] S. R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 565 (1963).
- [2] S. M. P. Cava, M. V. Lakshmikantham, Acc. Chem. Res. 8, 139 (1975).
- [3] R. M. Kellogg, S. Wassenaar, Tetrahedron Lett. 1970, 1987; R. M. Kellogg, S. Wassenaar, J. Buter, ibid. 1970, 4689.
- [4] a) W. J. Middleton, J. Org. Chem. 31, 3731 (1966); b) S. Tamagaki, S. Oae, Tetrahedron Lett. 1972, 1159; c) G. F. Koser, S.-M. Yu, J. Org. Chem. 41, 125 (1976); d) Thiocarbonyl-ylide mit substituiertem Cyclopentadienylsystem: P. Gronski, K. Hartke, Tetrahedron Lett. 1976, 4139; e) A. J. Arduengo, E. M. Burgess, J. Am. Chem. Soc. 98, 5020, 5021 (1976).
- [5] a) Z. Yoshida, H. Konishi, Y. Tawara, H. Ogoshi, J. Am. Chem. Soc. 95, 3043 (1973); b) A. Krebs, Angew. Chem. 77, 10 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 10 (1965); Y. Kitahara, M. Funamizu, Bull. Chem. Soc. Jpn. 37, 1897 (1964).
- [6] O. W. Webster, J. Am. Chem. Soc. 88, 3046 (1966).
- [7] K. Friedrich, W. Amann, Tetrahedron Lett. 1973, 3689.
- [8] H. Spiessicke, W. G. Schneider, Tetrahedron Lett. 1961, 468.
- [9] H. Konishi, Ph. D. Dissertation, Kyoto University 1976.

Bildung von Diazoverbindungen beim Zerfall von 2,3-Diazabicyclo[3.1.0]hex-2-enen: [3+2]-Cycloreversionen^[**]

Von Manfred Schneider und Bernd Csacsco^[*]

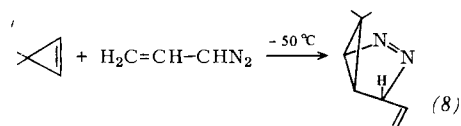
Die Reaktionsprodukte beim thermischen und photochemischen Zerfall von (1) unterscheiden sich grundlegend von denjenigen anderer bicyclischer 1-Pyrazoline^[1]. So entsteht aus (1a) *trans*-1,3-Pentadien (4a), aus (1b) *cis*-1,3-Pentadien (4b)^[2]. Dieses Verhalten wurde mit dem intermediären Auftreten von Carben-Zwischenstufen erklärt. Als erster Reaktionsschritt wurde dabei eine 1,3-dipolare Retroaddition formuliert, die zu einer Diazoverbindung (2) führt. Die Reaktions-



produkte entstehen dann aus (2) über das Carben (3). Andererseits wurde die Bildung des Bicyclo[1.1.0]butans (7) beim Zerfall von (1c) als Beweis für das gleichzeitige Auftreten von Diazenyl- und Cyclopropylmethyl-Diradikalen (5) bzw. (6) gewertet^[3].

Ein eindeutiger Beweis für den Carben-Mechanismus und gegen das Auftreten von Diradikalen (5) wäre die Isolierung und Identifizierung von (2) als hauptsächliches oder einziges Reaktionsprodukt beim Zerfall von (1). Dies war bisher nicht gelungen^[4]. Wir berichten nun über die ersten erfolgreichen Experimente an einer exemplarischen Verbindungsreihe.

Die 1,3-dipolare Cycloaddition von 3-Diazo-1-propen an 3,3-Dimethylcyclopropen^[5] bei -50°C liefert 6,6-Dimethyl-4-*exo*-vinyl-2,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-2-en (8) in 70% Ausbeute, K_p = 58°C/4 Torr. Es entsteht nur das *exo*-Isomer^[6].



(8) zerfällt thermisch (*n*-Octan, 40–70°C; ΔH[‡] = 24.8 ± 1 kcal/mol, ΔS[‡] = -1 ± 2 cal/mol·K) und photochemisch (*n*-Pentan, 0°C; Hanau TQ 150, Pyrexfilter) unter Bildung von

[*] Dr. M. Schneider, B. Csacsco
Institut für Chemie der Universität Hohenheim
Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Prof. Dr. M. Regitz für Diskussionsbeiträge und Dr. P. Binger für substituierte Cyclopropene.