

durch  $^{2,3}J_{\text{PH}}$ -Kopplungen ( $J_{\text{PH}} = 13$  bis  $15$  Hz,  $J_{\text{PN},\text{OCH}} = 14$  bis  $15$  Hz) aufgespalten sind, die für die äquatoriale Stellung üblich sind. Ausnahmen bilden (9i) mit nicht äquivalenten Methylengliedern 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 <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	(6)	(7)	(9)		
(a)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	dunkelrot	-35.2	dunkelrot	-34.9	dunkelrot 107–108
(b)	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>					orange –37.8
(c)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	orange 160–162	rot 184–186		–45.8	rot 164–166
(d)	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N					rot –37.1
(e)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	orange 155–158	hellgelb 141–143	–37.6		rot –40.0
(f)	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	dunkelgelb 130 (Zers.)	rot 152–153	–49.0		rot –52.5
(g)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	rot	–59.1	dunkelrot	–54.8	
(h)		CH <sub>3</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NCH <sub>3</sub>					orange 115–117
(i)		OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O					gelb –28.4
(j)		OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O					dunkelgelb –29.4

### Arbeitsvorschrift

20 mmol (2), (3) oder (8) und 20 mmol Triethylamin in 30 ml wasserfreiem Benzol (Suspension) werden unter N<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Phosphorheterocyclen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 24. Mitteilung: P. Friedl, G. Huttner, J. Luber, A. Schmidpeter, Chem. Ber. 111 (1978), im Druck.
- [2] D. A. Balderup, 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] Gleichtes gilt für den zweiten Schritt der Addition von (2) und (3) an ein 1,2,4,3<sup>λ</sup>-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<sup>[\*]</sup>

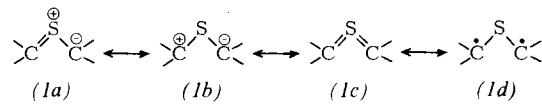
Thiocarbonyl-ylide (1) sind eine Verbindungsklasse, für die sich viele Resonanzstrukturen angeben lassen, z. B. die

[\*] Dr. K. Nakasui, K. Nishino, Prof. Dr. I. Murata [+] Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

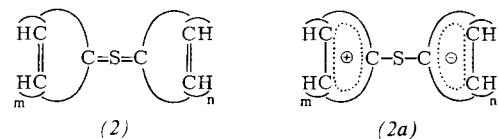
Dr. H. Ogoshi, Prof. Dr. Z. Yoshida Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

[+] Korrespondenzautor.

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



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<sup>[5a]</sup> und die Tricyancyclopentadienylsysteme<sup>[6]</sup> stabile Kationen bzw. Anionen ergeben, gingen wir von Bis(diisopropylamino)cyclopropenthion (3)<sup>[5a]</sup> und 1-(Phenylodonium)-2,3,5- (4a)<sup>[7]</sup> oder 1-(Phenylodonium)-2,3,4-tricyancyclopentadienid (4b)<sup>[7]</sup> aus. Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen (3) und (4a) oder (4b) in siedendem Chloroform entstanden die erwarteten Thiocarbonyl-ylide (5a) bzw. (5b)<sup>[4d]</sup>. In beiden Fällen ließen sich die Ausgangsstoffe nach 1.5 h nicht mehr nachweisen; die Produkte waren nach Chromatographie (kurze Säule, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) fast rein. Ihre Struktur wurde durch Elementaranalyse und Spektren (Tabelle 1) gestützt. (5a) und (5b) bilden an der Luft recht stabile farblose Kristalle vom Fp = 248–250 bzw. 269–271 °C (jeweils aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Heptan); Ausbeute 86 bzw. 71 %.

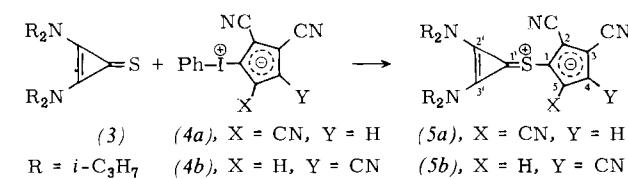
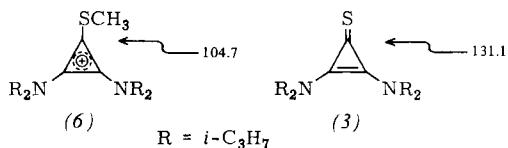


Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Eigenschaften von (5a) und (5b).

	(5a)	(5b)
<i><sup>13</sup>C-NMR</i> (in <i>CDCl</i> <sub>3</sub> , 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
<i>IR</i> (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]		
C≡N	2210	2210
Cyclopropen [5]	1898, 1550	1900, 1550
<i>UV</i> (CH <sub>3</sub> CN) $\lambda_{max}$ [nm] (log ε)		
	240 (4.61), 278 (4.23)	223 (4.49), 243 (4.45) s, 285 (4.29), 295 (4.26)
<i><sup>1</sup>H-NMR</i> (100 MHz, <i>CDCl</i> <sub>3</sub> , TMS intern)		
4-H	6.78 (1 H, s)	
5-H		6.56 (1 H, s)

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

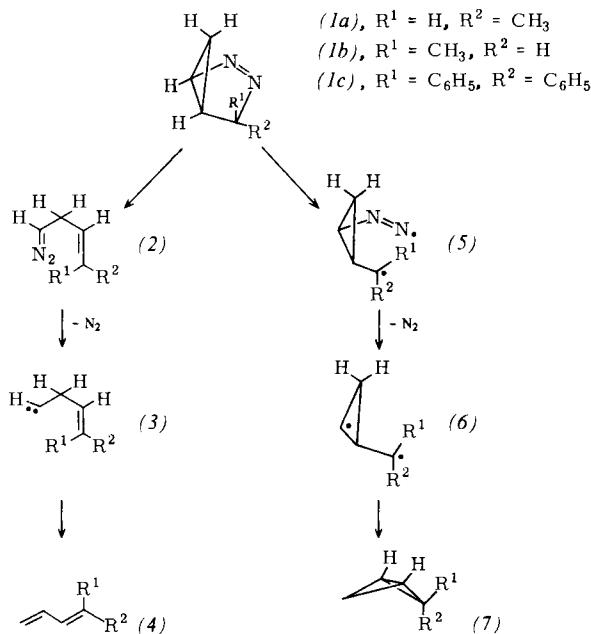
(3): 41597-07-3 / (4a): 51062-50-1 / (4b): 51062-49-8 / (5a): 64315-04-4 / (5b): 64315-05-5.

- [1] S. R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 604 (1963); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2, 565 (1963).
  - [2] S. M. P. Cava, M. V. Lakshminikanth, *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. Spiesecke, 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<sup>\*\*</sup>

Von Manfred Schneider und Bernd Csacsko<sup>[\*]</sup>

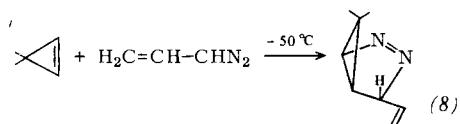
Die Reaktionsprodukte beim thermischen und photochemischen Zerfall von (1) unterscheiden sich grundlegend von denjenigen anderer bicyclischer 1-Pyrazoline<sup>[1]</sup>. So entsteht aus (1a) *trans*-1,3-Pentadien (4a), aus (1b) *cis*-1,3-Pentadien (4b)<sup>[2]</sup>. Dieses Verhalten wurde mit dem intermediären 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 Cyclopropylmethylene-Diradikalen (5) bzw. (6) gewertet<sup>[3]</sup>.

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<sup>[4]</sup>. 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<sup>[5]</sup> bei  $-50^{\circ}\text{C}$  liefert 6,6-Dimethyl-4-*exo*-vinyl-2,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-2-en (8) in 70 % Ausbeute.  $\text{Kp} = 58^{\circ}\text{C}/4$  Torr. Es entsteht nur das *exo*-Isomer<sup>[6]</sup>.



(8) zerfällt thermisch (*n*-Octan, 40–70°C;  $\Delta H^\ddagger = 24.8 \pm 1$  kcal/mol,  $\Delta S^\ddagger = -1 \pm 2$  cal/mol·K) und photochemisch (*n*-Pantan, 0°C; Hanau TQ 150 Pyrexfilter) unter Bildung von

[\*] Dr. M. Schneider, B. Csacsko  
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.