

Abb. 1. Molekülstruktur von (9) mit Bindungslängen [pm] und Bindungswinkeln [°] des Cyclopentacyclononen-Systems (Standardabweichungen $\sigma_r = 0.4$ pm; $\sigma_\alpha = 0.4^\circ$).

von Protonensäuren tritt eine Isomerisierung von (9) ein. Mit 2 N H_2SO_4 sowie konz. Essigsäure läßt sich (9) in reversibler Reaktion vermutlich an einem der Ring-C-Atome protonieren.

Eingegangen am 21. November 1978 [Z 147b]

- [1] a) K. Hafner, H. J. Lindner, W. Ude, Angew. Chem. 91, 173 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 2 (1979); b) G. Boche, H. Weber, D. Martens, A. Bieberbach, Chem. Ber. 111, 2480 (1978) und zit. Lit.
- [2] K. Hafner, K.-P. Meinhardt, W. Richarz, Angew. Chem. 86, 235 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 204 (1974).
- [3] Elementaranalyse und Massenspektrum ergaben korrekte Werte.
- [4] Monokline Prismen, $\text{P}2_1/a$, $a = 2088(1)$, $b = 866.7(5)$, $c = 899.1(5)$ pm, $\beta = 108.00(5)^\circ$, $Z = 4$. 1608 beobachtete Reflexe mit $|F| > 2\sigma_F$ (STOE-Zweikreisdiffraktometer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 154.18$ pm); Strukturaufklärung und Verfeinerung mit SHELX-76 (G. M. Sheldrick, unveröffentlicht), verfeinert bis $R = 0.069$.
- [5] H. L. Ammon, G. L. Wheeler, Chem. Commun. 1971, 1032.
- [6] C. C. Chiang, I. C. Paul, A. G. Anastassiou, S. W. Eachus, J. Am. Chem. Soc. 96, 1636 (1974).
- [7] UV (n -Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 378$ ($\log \epsilon = 4.09$), 320 (4.06), 293 sh (3.96) nm; 270 MHz- ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.49, 6.20$ (d, $J = 4.2$ Hz, H-2, H-3), 5.85, 5.25 (mc, 3 H bzw. 1H, 11-6, 7, 8, 9), 3.8 (mc, 4 H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 1.35 (t, $J = 7$ Hz, 6 H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 1.75 (3 H, CH_3), 3.15, 2.7 (mc, 1 H bzw. 3 H, $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$); 25.2 MHz- ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 166.5, 148.2, 145.2, 137.6, 135.3$ (je 1 quart. C), 133.0 (1 C—H), 124.7 (2 C—H), 124.1, 121.3, 113.7 (je 1 C—H), 108.3 (1 quart. C), 108.2 (1 C—H), 44.1 (2 $\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 41.2, 25.9 ($\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$), 23.3 (CH_3), 12.8 (2 $\text{CH}_2\text{—CH}_3$).
- [8] P. Kluge, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1975.
- [9] P. J. Garrat, K. A. Knapp, Chem. Commun. 1970, 1215; J. Willner, M. Rabinowitz, Tetrahedron Lett. 1976, 3335.

Bindungswechsel unter Beteiligung von π -gebundenem S^{IV} in Thiathiophthen-analogen Systemen^[**]

Von Kin-ya Akiba, Shin-ichi Arai, Tohru Tsuchiya, Yohsuke Yamamoto und Fujiko Iwasaki^[*]

In den Thiathiophthenen, einer Klasse stabiler π -hypervalenter Moleküle, sind die S—S-Bindungen durch Substitution

[*] Prof. Dr. K. Akiba, Dipl.-Chem. S. Arai, Y. Yamamoto, Dr. T. Tsuchiya
Department of Chemistry, Faculty of Science
The University of Tokyo
Hongo, Tokyo 113 (Japan)
Prof. Dr. F. Iwasaki
Department of Materials Science
The University of Electro-Communications,
Chofu-shi, Tokyo 182 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil von der Itoh Science Foundation unterstützt.

oder Einführung von Heteroatomen in den Ring zu beeinflussen^[1]. Sowohl Iminothiadiazoline^[2a] als auch Iminooxadiazoline^[2b] reagieren mit aktivierten Acetylenen unter Cycloaddition-Eliminierung; die Eliminierung wird darauf zurückgeführt, daß sich die beiden fünfgliedrigen Ringe im intermediären π - λ^4 -Sulfuran in ihrer elektronischen Natur stark unterscheiden. Bei allen derartigen Reaktionen wird die ursprüngliche S-Heteroatom-Bindung geöffnet, während der neugebildete fünfgliedrige Ring intakt bleibt; d.h. es tritt Bindungswechsel („bond switch“) am π -hypervalenten Schwefelatom auf.

Wir berichten hier über einfache und typische Beispiele für den Bindungswechsel.

Beim Erhitzen von 3,4-disubstituierten 5-Imino- Δ^2 -1,2,4-thiadiazolinen (1)^[3] mit überschüssigem Imidat (ohne Lösungsmittel) auf 60–80°C bildet sich unter Ethanol-Abspaltung das 1:1-Addukt (3) aus (1) und dem Nitril $\text{R}^3\text{—CN}$ (Tabelle 1).

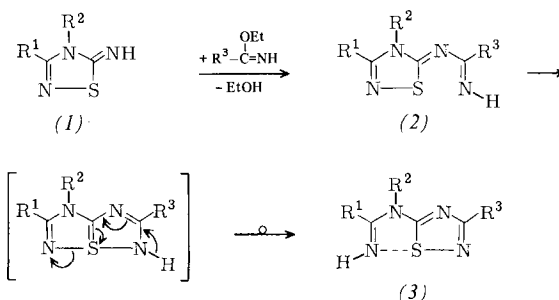


Tabelle 1. Dargestellte 1,2,4-Thiadiazole (3). (^1H -NMR-Daten: δ -Werte, CDCl_3 , Me_4Si intern [4]).

| | R^1 | R^2 | R^3 | Fp [°C] | Ausb. [%] |
|---|-----------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| a | Me | Me | Me | 139.2–140.2 | 66 |
| b | Me | Me | Ph | 182.2–183.7 | 80 |
| c | Et | Me | Me | 149.2–150.2 | 77 |
| d | Ph | Me | Me | 174.1–175.1 | 48 |
| | 7.48 ± 0.02 | | | | |

[a] Kopplung mit NH ($\delta = 9.5$, $J = 1.5$ Hz).

Die Struktur des Adduktes (3) wurde durch Vergleich seiner NMR-Daten mit denen von Referenzverbindungen abgeleitet^[5]. Die IR-Spektren enthalten charakteristische Absorptionen bei 3250 ($\nu = \text{NH}$) und 1630–1640 cm^{-1} ($\nu \text{C} = \text{NH}$)^[6a].

(3a), (3c) und (3d) synthetisierten wir auch auf unabhängigem Weg durch Erhitzen von Nitrilen $\text{R}^1\text{—CN}$ mit dem Thiadiazol (4)^[5] auf 80–100°C in Gegenwart von AlCl_3 in ca. 20% Ausbeute^[7].

Schließlich wurde die Struktur von (3a) durch Röntgen-Strukturanalyse an einem Einkristall gesichert. Das Molekül ist fast planar (Diederwinkel zwischen den „Ringen“: 174.7°);

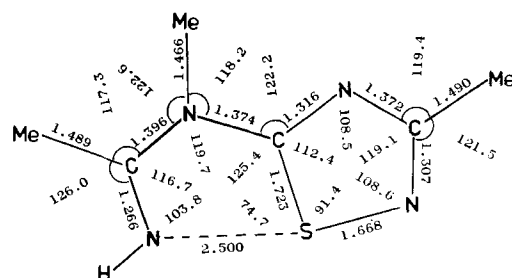
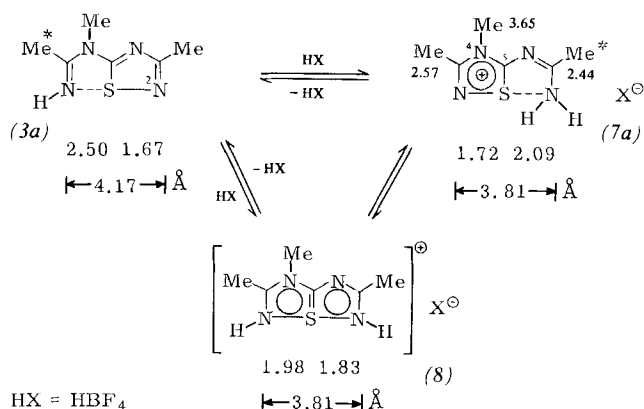


Abb. 1. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindung (3a) (Details: F. Iwasaki, K. Akiba, noch unveröffentlicht).

die N...S- und N—S-Bindungslängen von 2.500 bzw. 1.688 Å beweisen die intramolekulare Wechselwirkung zwischen N und S.

Überraschenderweise verläuft die Salzbildung der Basen (3a) unter Bindungswechsel. So hat das Tetrafluoroborat von (3a) bzw. (3c) die Struktur (7a) bzw. (7c), wie aus der Fernkopplung mit dem NH-Proton abgeleitet wurde* (die Gruppe mit den koppelnden Protonen ist durch ein Sternchen markiert). Dieser Strukturvorschlag wird durch den Befund gestützt, daß die Protonen der drei analogen Methylgruppen in den Tetrafluoroboraten (7a), N-Methyl-(7a) und N,N-Dimethyl-(7a)^[8] praktisch gleiche NMR-Signale ergeben (δ -Werte, in [D₆]-Dimethylformamid ([D₆]-DMSO), Me₄Si intern). Bei Zusatz überschüssiger Trifluoressigsäure (TFA) zu (3a) und N-Methyl-(3a) in CDCl₃ treten die gleichen chemischen Verschiebungen für die analogen Methylprotonen wie in (7a) bzw. N-Methyl-(7a) auf. Daß (7a) ein Salz mit konjugiertem Thiadiazolium-Ion ist, geht aus der Rotverschiebung und Hyperchromie im UV-Spektrum von (7a) im Vergleich zum Spektrum der Base (3a) hervor. N-Methyl-(7a) verhält sich ähnlich.



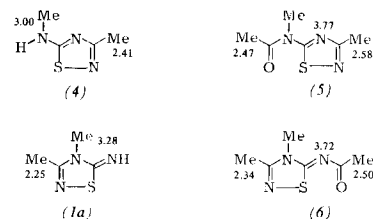
Beim Zusatz der halbmolaren Menge TFA in CDCl₃/[D₆]-DMSO bei 34°C zur Base (3a) wurden drei Methylsignale gefunden, die zwischen denen von (3a) und (7a) lagen. N-Methyl-(3a) ging unter den gleichen Bedingungen zur Hälfte in N-Methyl-(7a) über (acht Methylsignale). Dieser Befund deutet auf ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht zwischen (3a) und (7a). Auch die lineare Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung der Me*-Protonen in (3a) und der Menge der zugesetzten TFA stützt diese Schlußfolgerung.

Der Bindungswechsel läßt sich dadurch erklären, daß (3a) an N-2^[6b] protoniert wird und das 3a⁴⁺-Thia-1,3,4,6-tetraazapentalenium-tetrafluoroborat (8) bildet, das durch Prototropie in das thermodynamisch stabilere (7a) übergeht. Die schnelle Gleichgewichtseinstellung wird durch Deprotonierung mit restlichem (3a) und/oder X⁻ bewirkt.

Zum Schluß sollen die Bindungslängen besprochen werden. In (3a) (siehe Abb. 1) und N,N'-Dimethyl-(8)^[9] sind sie durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt worden. Die N—S-Bindungslänge in (7a) wurde nach den Angaben für ein Isothiazoliumsalz mit analoger Struktur zu 1.72 Å geschätzt^[10]. Die S...N-Bindungslänge in (7a) ergibt sich zu 2.09 Å, wenn man annimmt, daß der Abstand NSN in den einfach positiv geladenen Verbindungen (7a) und (8) übereinstimmt. Das Schwefelatom sollte sich also schnell entlang der N—S...N-Bindung bewegen, und zwar höchstens um 0.78 Å [4.17 - (1.72 + 1.67)] und mindestens um 0.26 Å [3.81 - (1.72 + 1.83)], wahrscheinlich um ca. 0.40 Å.

Eingegangen am 15. September 1978,
in gekürzter Fassung am 30. Januar 1979 [Z 132]

- [1] a) N. Lozac'h, Adv. Heterocycl. Chem. 13, 161 (1971); E. Klingsberg, Q. Rev. Chem. Soc. 23, 537 (1969); b) A. Hordvik, L. J. Suethre, Isr. J. Chem. 10, 239 (1972); J. E. Oliver, R. T. Brown, J. Org. Chem. 39, 2228 (1974).
[2] a) K. Akiba, M. Ochiuni, T. Tsuchiya, N. Inamoto, Tetrahedron Lett. 1975, 459; K. Akiba, T. Tsuchiya, N. Inamoto, ibid. 1976, 1877; K. Akiba, T. Tsuchiya, M. Ochiuni, N. Inamoto, ibid. 1975, 455; b) M. Baudy, A. Robert, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 912.
[3] J. Goerdeler, Chem. Ber. 87, 57 (1954); J. Goerdeler, W. Roth, ibid. 96, 534 (1963).
[4] L. A. Lee, J. W. Wheeler, J. Org. Chem. 37, 348 (1972); R. N. Butler, Can. J. Chem. 51, 2315 (1972).
[5] ¹H-NMR-Daten der Referenzverbindungen (4), (1a), (5) und (6) (δ -Werte, CDCl₃, Me₄Si intern):

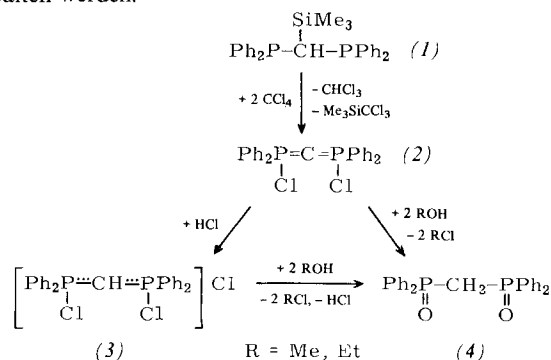


- [6] a) K. Akiba, T. Tsuchiya, N. Inamoto, K. Onuma, N. Nagashima, A. Nakamura, Chem. Lett. 1976, 723; b) K. Akiba, T. Tsuchiya, N. Inamoto, K. Yamada, H. Tanaka, H. Kawazura, Tetrahedron Lett. 1976, 3819.
[7] P. Oxley, M. W. Partridge, W. F. Shori, J. Chem. Soc. 1947, 1110.
[8] (7a), Fp = 144.5–146.0°C; N-Methyl-(7a): Fp = 116.5–118.0°C, N-Me: δ = 3.07 (d, J = 4.2 Hz); N,N-Dimethyl-(7a): Fp = 133.0–134.0°C, N-Me: δ = 3.38.
[9] K. Akiba, S. Arai, F. Iwasaki, Tetrahedron Lett. 1978, 4117.
[10] A. Hordvik, K. Julsham, Acta Chem. Scand. 26, 343 (1972).

Bis(chlordiphenylphosphorandiyl)methan^[1]

Von Rolf Appel und Karl Waid^[*]

P-Halogensubstituierte „Carbodiphosphorane“ kommen als Bausteine für die Synthese theoretisch interessanter Phosphor-Kohlenstoff-Ringsysteme in Betracht^[2]. Nach dem einseitig halogenierten (Chlordiphenylphosphorandiyl)(triphenylphosphorandiyl)methan^[3] ist jetzt auch das symmetrische Bis(chlordiphenylphosphorandiyl)methan (2) leicht zugänglich geworden. Es entsteht durch Einwirkung von Tetrachlormethan auf Trimethylsilylmethylenbis(diphenylphosphan) (1), wobei (Trichlormethyl)trimethylsilan und Trichlormethan abgespalten werden.



Der gelbe Feststoff (2) reagiert mit Chlorwasserstoff unter 1:1-Addition zum Salz (3), das mit Alkoholen durch doppelte Arbuzov-Umlagerung und Abspaltung von Alkylchlorid das Bis(diphenylphosphinoyl)methan (4)^[4] bildet. Das Dioxid (4) ist auch direkt aus (2) und Alkohol erhältlich.

[*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. K. Waid
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1