

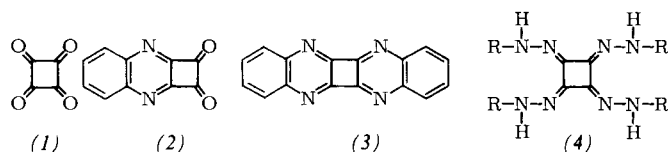
- [8] H. P. Blaschkowski, J. Knappe, Th. Wieland, FEBS Lett. 98, 81 (1979).
 [9] M. S. Owens, R. E. Barden, Arch. Biochem. Biophys. 187, 875 (1978); K. K. Yabusaki, C. E. Ballou, Biochemistry 17, 875 (1978).
 [10] G. Wiegand, R. Huber, persönliche Mitteilung.

Tetrakis(phenylimino)cyclobutan (tetrameres Phenylisocyanid)

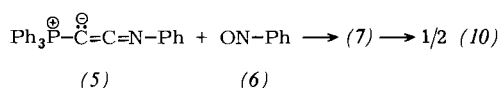
Von Hans Jürgen Bestmann, Günter Schmid und Eberhard Wilhelm^[*]

Professor Rolf Sammet zum 60. Geburtstag gewidmet

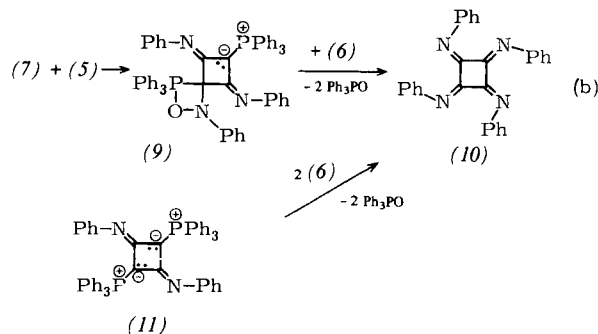
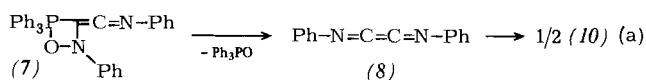
Versuche, Cyclobutantetraon (1) (tetrameres Kohlenmonoxid) darzustellen, schlugen bisher fehl; man konnte nur dessen Tetrahydrat isolieren^[1]. Hünig et al. gelang die Synthese der Bis- und Tetrakisiminoverbindungen (2) und (3)^[2], Seitz et al. die der Tetrahydrazone (4)^[3].



Wir fanden jetzt einen einfachen Zugang zu Tetrakis(phenylimino)cyclobutan (10) (tetrameres Phenylisocyanid). Setzt man äquimolare Mengen (Phenyliminovinyliden)triphenylphosphoran (5)^[4] mit Nitrosobenzol (6) in Benzol bei Raumtemperatur um, so entstehen in 53% Ausbeute rotviolette Kristalle von (10), Fp = 181 °C.

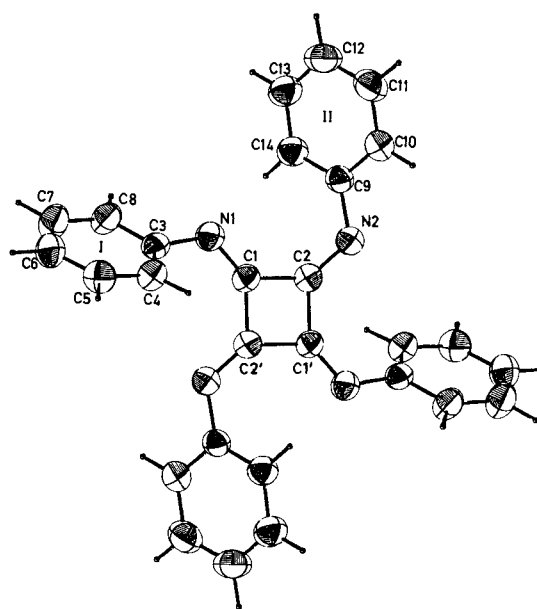


Wir diskutieren zwei Reaktionswege (a und b), zwischen denen wir noch nicht zu unterscheiden vermögen. Weg a: (5) und (6) vereinigen sich zum cyclischen Phosphoran (7), das unter Abspaltung von Triphenylphosphanoxid das „dimere Isocyanid“ (8) bildet. (8) dimerisiert zu (10). Weg b: (7) reagiert mit (5) unter Cycloaddition zu (9), das bei Umsetzung mit (6) Phosphanoxid abspaltet und (10) ergibt. Wir konnten (10) ebenfalls durch Reaktion des „Dimers“ von (5), nämlich (11)^[5], mit (6) darstellen.

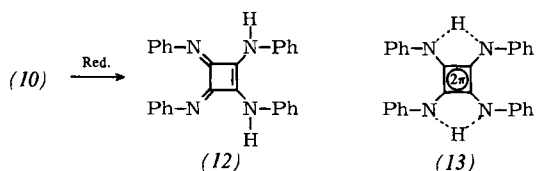


[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. G. Schmid, Dr. E. Wilhelm
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Die Röntgen-Strukturanalyse erbringt den Strukturbeweis für (10) (vgl. Abb. 1). Von (10) sind mehrere geometrische Isomere mit unterschiedlicher Anordnung der Phenylgruppen möglich. Es kristallisiert jedoch nur das Isomer mit gleichsinniger Orientierung der Substituenten^[6]. Der Vier-ring in (10) ist innerhalb der Standardabweichung quadratisch. Die exocyclischen Bindungen können von der Bindungslänge her als reine C=N-Doppelbindungen angesehen werden; anders als bei (3) ist kein Doppelbindungsanteil im Ring feststellbar^[8]. N2 weicht um +21.3 pm, N1 nur um +4.7 pm von der Ebene des Vierringes ab; bei den an den Stickstoff gebundenen Phenyl-C-Atomen C9 und C3 sind es +29.6 bzw. -14.9 pm. Die Summe der Winkel an C1 beträgt 360.0° und an C2 358.4°. Die beiden Phenylgruppen sind gegen die Vierringebene geneigt, und zwar Ring I um 59° und Ring II um 46°.



Nitromethan erscheinen jedoch nur fünf Signale ($\delta = 153.83, 145.53, 129.93, 124.37, 121.63$) (TMS intern). Dieser Befund zeigt die Äquivalenz aller vier $C=N-C_6H_5$ -Einheiten an, wie sie durch vollständige Delokalisation der NH-Protonen durch intra- oder intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zustandekommt. Formel (13) symbolisiert eine Möglichkeit.



In (12) lassen sich die Phenylaminogruppen mit Phenylhydrazin austauschen. Die bisher nicht rein erhaltenen Reaktionsprodukte sind im Gegensatz zum äußerst stabilen (12) autoxidabel und bilden dabei Strukturanaloga von (3) und (4).

Eingegangen am 2. November 1979 [Z 387]

- [1] S. Skujins, J. Delderfield, G. A. Webb, *Tetrahedron* 24, 4805 (1968); R. West, H. Y. Niu, M. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2584 (1963).
- [2] S. Hünig, H. Pütter, *Angew. Chem.* 84, 481 (1972); 85, 143 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 431 (1972); 12, 149 (1973); *Chem. Ber.* 110, 2524, 2532 (1977).
- [3] E. Seitz, R. Matusch, K. Mann, *Chem.-Ztg.* 101, 557 (1977).
- [4] H. J. Bestmann, G. Schmid, *Angew. Chem.* 86, 274 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 273 (1974).
- [5] H. J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier, L. Kisielowski, *Angew. Chem.* 89, 275 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 268 (1977).
- [6] (10), Orthorhombische Kristalle aus *tert*-Butanol/Aceton, Raumgruppe $Pbca-D_{2h}^{14}$, $a = 1163.1, b = 887.7, c = 2052.8$ pm, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.29$ g/cm³, 1309 unabhängige Reflexe aus 5581 Messungen. Aus $Z = 4$ ergibt sich, daß jedes Molekül in der Elementarzelle eine spezielle Lage besetzt und damit zentrosymmetrisch sein muß. Die Struktur wurde mit dem Programmsystem „CRYSTAN“ [7] gelöst und bis $R = 0.043$ verfeinert.

[9] IR (KBr): breite Bande zwischen 3600 und 2800 cm⁻¹ mit differenzierten Absorptionen bei 3130 und 3360 cm⁻¹; starke Banden im Amidinbereich bei 1640, 1590 und 1500 cm⁻¹. Raman-Spektrum (Feststoff): 1619, 1558 (C=N), 1601 cm⁻¹ (C=C); MS: $m/e = 414$ (M^+), 311 ($M^+ - \text{PhNC}$), 310 ($M^+ - \text{PhNHC}$), 208, 207.

Tetrachlorvinylcarben aus Tetrachlorcyclopropan; einfache Synthese von Vinylcyclopropanen^[**]

Von Walter Weber und Armin de Meijere^[*]

Professor Rolf Sammet zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Diels-Alder-Reaktivität von Tetrachlorcyclopropan (1) mit 1,3-Dienen ist hinreichend bekannt^[1]. Offenbar blieb jedoch ungeprüft, ob (1) analog den hochfluorierten und -chlorierten Ethylenen^[2] auch zu Cycloadditionen mit Monoolefinen befähigt ist. Wir berichten über entsprechende Versuche und ihre unerwarteten Ergebnisse.

Den ersten Hinweis auf eine Reaktionsbereitschaft von (1) gegenüber einem Monoolefin gab seine Umsetzung mit Bicyclopropylen, mit dem es bei 80 °C formal als Trichlorcyclopropenylmethylchlorid zum Produkt einer elektrophilen Addition reagierte^[3]. Normale Olefine (2) wurden allerdings erst bei 150–180 °C und dann in völlig anderer Weise angegriffen. So ergab 2,3-Dimethyl-2-buten (2a) mit (1) nach 12

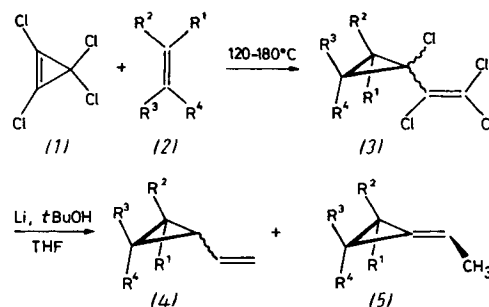


Tabelle 1. Umsetzung von Tetrachlorcyclopropan (1) mit Olefinen (2) und reduktive Enthlogenierung der Primäraddukte (3) [4] zu (4) und (5). Ausbeuten bezogen auf isolierte Verbindungen.

	Olefine (2)				Reaktionsbedingungen		Ausb. (3) [%]		Ausb. [%]	
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	t [h]	T [°C]	(E:Z)	(4)	(5)	
a	Me	Me	Me	Me	12	180	82 (—)	43	8	
b	Me	Me	Me	H	14	180	88 (1:4)	18 (E); 16 (Z)	7	
c	Me	Me	H	H	8	180	24 (—)	— [a]	—	
d	H	Me	Me	H	18	180	11 (E), 67 (Z)	22 (E); 18 (Z)	0 [b]	
e	H	Me	H	Me	18	180	76 (—)	0 [c]	24	
f	Et	Me	H	H	14	170	46 (?)	— [a]	—	
g	H	Et	Et	H	16	180	61 (1:17)	42 (E); 15 (Z)	11	
h	H	Et	H	Et	16	180	52 (—)	51	0	
i	H	nPr	H	H	18	180	79 (?)	16 (E); 17 (Z)	0 [b]	
j	(CH ₂) ₂		H	H	168	120	21 (—)	— [a]	—	
k	H	(CH ₂) ₄	H	H	72	150	66 (?)	17 (E); 17 (Z)	6	
l	H	(CH ₂) ₅	H	H	12	180	64 (2:3)	24 (E); 20 (Z)	0	
m	H	(CH ₂) ₆	H	H	12	180	73 (1:3)	34 (E); 18 (Z)	0 [b]	
n	Me	(CH ₂) ₄	H	H	12	180	69 (1:3)	43 (E/Z)	17	
o	Me	Me	H	CN	36	160	18 (?)	— [a]	—	
p	Me	Me	H	CO ₂ Et	92	150	61 (?)	— [a]	—	
q	Me	Me	H	CO ₂ tBu	24	170	64 [d] (1:6)	— [a]	—	
r	H	Me	H	CO ₂ Et	10	180	66 (4:1)	— [a]	—	
s	H	Me	H	CO ₂ tBu	12	180	64 [d] (4:1)	— [a]	—	
t	H	Ph	H	CO ₂ Et	12	180	37 (4:9)	— [a]	—	

[a] Reduktive Enthlogenierung nicht untersucht. [b] Ein weiteres isoliertes Produkt konnte nicht eindeutig charakterisiert werden. [c] Aus bisher unerklärlichen Gründen konnte nur (5e) isoliert werden. [d] Aus *tert*-Butylestern entstanden durch säurekatalysierte Eliminierung von Isobutylen die freien Vinylcyclopropan-carbonsäuren.

[7] H. Burzlaff, R. Böhme, M. Gomm: CRYSTAN, a crystallographic programme system for minicomputers (1977). Institut für Angewandte Physik, Lehrstuhl für Kristallographie, Loewenichstraße 22, D-8520 Erlangen. Wir danken Prof. Dr. H. Burzlaff, der das Programm und die Rechenanlage PDP 11/45 zur Verfügung gestellt hat.

[8] R. Allmann, *Crystal Struct. Commun.* 3, 47 (1974).

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. W. Weber
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG und der Hermann-Schlosser-Stiftung unterstützt.