

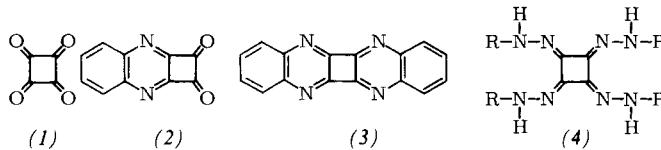
- [8] H. P. Blaschkowski, J. Knappe, Th. Wieland, FEBS Lett. 98, 81 (1979).  
[9] M. S. Owens, R. E. Barden, Arch. Biochem. Biophys. 187, 875 (1978); K. K. Yabasaki, C. E. Ballou, Biochemistry 17, 875 (1978).  
[10] G. Wiegand, R. Huber, persönliche Mitteilung.

## Tetrakis(phenylimino)cyclobutan (tetrameres Phenylisocyanid)

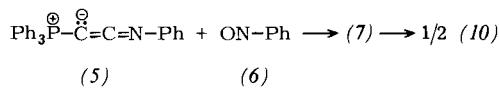
Von Hans Jürgen Bestmann, Günter Schmid und Eberhard Wilhelm<sup>[1]</sup>

Professor Rolf Sammet zum 60. Geburtstag gewidmet

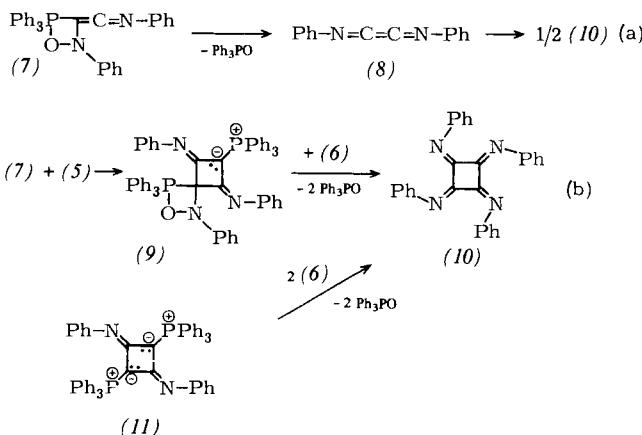
Versuche, Cyclobutantetraon (1) (tetrameres Kohlenmonoxid) darzustellen, schlugen bisher fehl; man konnte nur dessen Tetrahydrat isolieren<sup>[1]</sup>. Hüning et al. gelang die Synthese der Bis- und Tetrakisiminoverbindungen (2) und (3)<sup>[2]</sup>, Seitz et al. die der Tetrahydrazone (4)<sup>[3]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



Wir fanden jetzt einen einfachen Zugang zu Tetrakis(phenylimino)cyclobutan (10) (tetrameres Phenylisocyanid). Setzt man äquimolare Mengen (Phenyliminovinyldien)triphenylphosphoran (5)<sup>[4]</sup> mit Nitrosobenzol (6) in Benzol bei Raumtemperatur um, so entstehen in 53% Ausbeute rotviolette Kristalle von (10),  $F_p = 181^\circ\text{C}$ .



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 Triphenylphosphinoxid das „dimere Isocyanid“ (8) bildet. (8) dimerisiert zu (10). Weg b: (7) reagiert mit (5) unter Cycloaddition zu (9), das bei Umsetzung mit (6) Phosphinoxid abspaltet und (10) ergibt. Wir konnten (10) ebenfalls durch Reaktion des „Dimers“ von (5), nämlich (11)<sup>[5]</sup>, mit (6) darstellen.



<sup>[1]</sup> 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<sup>[6]</sup>. Der Vierring 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<sup>[8]</sup>. N2 weicht um  $+21.3\text{ pm}$ , N1 nur um  $+4.7\text{ pm}$  von der Ebene des Vierringes ab; bei den an den Stickstoff gebundenen Phenyl-C-Atomen C9 und C3 sind es  $+29.6$  bzw.  $-14.9\text{ pm}$ . Die Summe der Winkel an C1 beträgt  $360.0^\circ$  und an C2  $358.4^\circ$ . Die beiden Phenylgruppen sind gegen die Vierringebene geneigt, und zwar Ring I um  $59^\circ$  und Ring II um  $46^\circ$ .

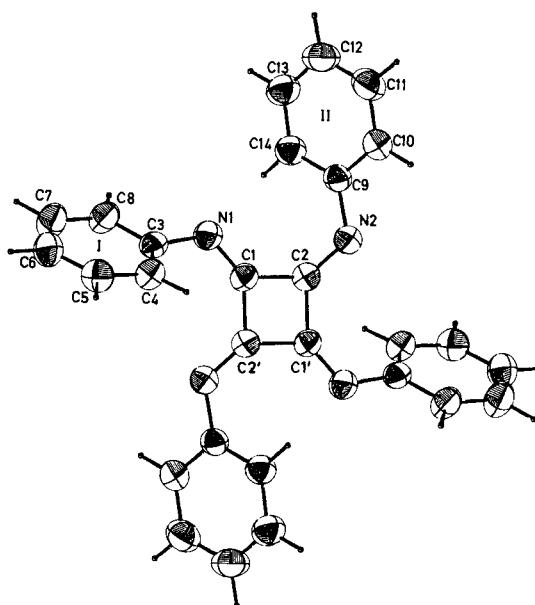
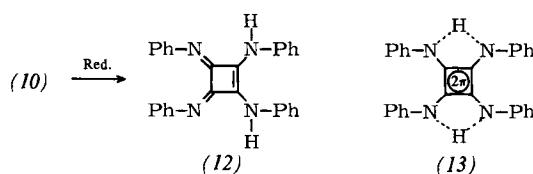


Abb. 1. Molekülstruktur von (10) im Kristall [6, 7]. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: C1-C2 150.5, C2-C2' 150.6, C1-N1 127.0, C2-N2 127.7, N1-C3 141.6, N2-C9 141.7; C2'-C1-C2 90, C1-C2-C1' 90, C2'-C1-N1 131.4, C1'-C2-N2 138.3, C2-C1-N1 138.6, C1-C2-N2 130.1, C1-N1-C3 122.0, C2-N2-C9 120.4.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , TMS intern) von (10) treten fünf Signale auf [ $\delta = 148.18$  ( $\text{C}=\text{N}$ ), 130.02, 129.42, 124.50, 121.41 (arom. C)], die bei  $70^\circ\text{C}$  als scharfe Linien erscheinen und sich beim Abkühlen stark verbreitern. Eine Aufspaltung konnte wegen mangelnder Löslichkeit unterhalb  $0^\circ\text{C}$  nicht erreicht werden. Wir führen die Temperaturabhängigkeit auf ein Hin- und Herschwingen der Phenylgruppen zurück. – Im EI-Massenspektrum ist eine stufenweise Abspaltung von Phenylisocyanid zu beobachten [ $m/e = 412$  ( $M^+$ ), 309 ( $M^+ - 103$ ), 206 ( $M^+ - 206$ ), 103]. – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_1 = 244$  ( $\epsilon = 3.1 \times 10^4$ ),  $\lambda_2 = 433$  nm ( $1.7 \times 10^4$ ).

Verbindung (10) erweist sich als starkes Oxidationsmittel, das z. B. Hydrochinon in Chinon und primäre Alkohole in die Aldehyde umwandelt. Dabei wird (10) zu (12) reduziert. Mit Phenylhydrazin reagiert (10) unter Stickstoffabspaltung ebenfalls zu (12) (gelbe Kristalle,  $F_p = 100^\circ\text{C}$ ). (12) ist das erste Quadratsäureamidin, in dem die vier N-Atome keine Ringglieder sind<sup>[2]</sup>. I.R.- und Raman-Spektrum<sup>[9]</sup> sprechen für die Amidinstruktur (12) im Kristall. (12) bildet intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken; sein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist daher lösungsmittelabhängig. In  $\text{CDCl}_3$  erhält man ein sehr linienreiches Spektrum, das auf mehrere geometrische Isomere und tautomere Formen schließen lässt. In

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<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Einheiten an, wie sie durch vollständige Delokalisierung 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). Orthorhomatische Kristalle aus tert-Butanol/Aceton, Raumgruppe Pbca-D<sub>3h</sub>,  $a = 1163.1$ ,  $b = 887.7$ ,  $c = 2052.8$  pm,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.29$  g/cm<sup>3</sup>, 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.

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

	Olefine (2)				<i>t</i> [h]	T [°C]	Reaktionsbedingungen	Ausb. (3) [%]	(E:Z)	Ausb. [%]	(4)	(5)
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>								
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 <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		H	H	168	120		21 (—)		— [a]		—
k	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		H	72	150		66 (?)		17 (E); 17 (Z)		6
l	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		H	12	180		64 (2:3)		24 (E); 20 (Z)		0
m	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>		H	12	180		73 (1:3)		34 (E); 18 (Z)		0 [b]
n	Me	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		H	12	180		69 (1:3)		43 (E/Z)		17
o	Me	Me	H	CN	36	160		18 (?)		— [a]		—
p	Me	Me	H	CO <sub>2</sub> Et	92	150		61 (?)		— [a]		—
q	Me	Me	H	CO <sub>2</sub> tBu	24	170		64 [d] (1:6)		— [a]		—
r	H	Me	H	CO <sub>2</sub> Et	10	180		66 (4:1)		— [a]		—
s	H	Me	H	CO <sub>2</sub> tBu	12	180		64 [d] (4:1)		— [a]		—
t	H	Ph	H	CO <sub>2</sub> Et	12	180		37 (4:9)		— [a]		—

[a] Reduktive Enthalogenierung 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 Vinylcyclopropancarbonsäuren.

[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).

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

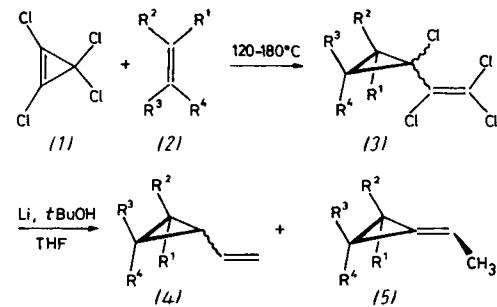
### Tetrachlorvinylcarben aus Tetrachlorcyclopropen; einfache Synthese von Vinylcyclopropanen<sup>\*\*</sup>

Von Walter Weber und Armin de Meijere<sup>\*</sup>

Professor Rolf Sammet zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Diels-Alder-Reaktivität von Tetrachlorcyclopropen (1) mit 1,3-Dienen ist hinreichend bekannt<sup>[1]</sup>. Offenbar blieb jedoch ungeprüft, ob (1) analog den hochfluorierten und chlorierten Ethylenen<sup>[2]</sup> 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 Bicyclopypiliden, mit dem es bei 80 °C formal als Trichlorcyclopropeniumchlorid zum Produkt einer elektrophilen Addition reagierte<sup>[3]</sup>. Normale Olefine (2) wurden allerdings erst bei 150–180 °C und dann in völlig anderer Weise angegriffen. So ergab 2,3-Dimethyl-2-butene (2a) mit (1) nach 12



[\*] 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.