

(1a) in^[2] synthetisiert. Pyrolyse von 250 mg (1b) bei 600 °C/10⁻⁴ Torr in einem Quarzrohr (25 × 2 cm) ergab 200 mg (95%) (2b), Fp = 152 °C nach Umkristallisieren aus Ethanol. ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.4 (s, 3H), 7.1 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.2–7.6 (m, 10H), 7.7 (d, J = 8 Hz, 2H); IR (KBr): 1660 (C=O), 1630 (C=N) cm⁻¹.

(6): 500 mg (5a) wurden bei 145–150 °C sublimiert und bei 700 °C/10⁻⁴ Torr pyrolysiert. Das Pyrolysat wurde bei –196 °C auf einem Kühlfinger gesammelt, schnell in CHCl₃ gelöst und auf einer 20 cm-SiO₂-Platte (0.5 mm Schichtdicke) chromatographiert. Die Verbindung mit *R* ≈ 0.1 wurde mit Aceton extrahiert und als (6a) identifiziert (siehe Tabelle 1). – (6b, d, e) wurden ähnlich synthetisiert und durch Schichtchromatographie isoliert; (6c, f) dimerisieren unter diesen Bedingungen.

Eingegangen am 5. November 1979 [Z 508a]

- [1] Siehe C. Wentrup, B. Gerecht, H. Briebl, Angew. Chem. 91, 503 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 467 (1979), zit. Lit.
- [2] a) G. Höfle, W. Steglich, Chem. Ber. 104, 1408 (1971); W. Steglich, P. Gruber, H. U. Heininger, F. Kneidl, ibid. 104, 3816 (1971); b) P. Gruber, L. Müller, W. Steglich, ibid. 106, 2863 (1973); S. Götz, W. Steglich, ibid. 109, 2327 (1976); M. R. Johnson, L. R. Sousa, J. Org. Chem. 42, 2439 (1977).
- [3] F. R. Japp, A. Findley, J. Chem. Soc. 75, 1027 (1899), C. W. Bird, J. Org. Chem. 27, 4091 (1962).
- [4] Siehe C. Wentrup, Chimia 31, 258 (1977).
- [5] C. Wentrup, W. Reichen, Helv. Chim. Acta 59, 2615 (1976).
- [6] C. L. Stevens, J. C. French, J. Am. Chem. Soc. 76, 4398 (1954); R. B. Woodward, R. A. Olofson, Tetrahedron Suppl. 7, 415 (1966); S. Stankovsky, S. Kovac, Chem. Zvesti 28, 234 (1974).
- [7] J. Thiele, Justus Liebigs Ann. Chem. 306, 142 (1899); J. Thiele, R. Tischbein, E. Lossow, ibid. 319, 180 (1901); F. W. Schueler, C. Hanna, J. Am. Chem. Soc. 73, 3528 (1951); R. Filler, E. J. Piasek, H. A. Leipold, Org. Synth. 43, 3 (1963).
- [8] (5a): Nachweis der *E*-Konfiguration von A. Maquestiau, Y. van Haverbeke, R. N. Müller, Bull. Soc. Chim. Belg. 83, 259 (1974); (5d–f): Nachweis durch die relativ große Kopplung (ca. 0.7 Hz) zwischen CH₃-Gruppe und exocyclischen H-Atom. Beispiel: (5e). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.18 (X₃), 6.24 (B), 7.21 (A) [ABX₃-System für Methinproton (A), H-4 (B) und C-5-CH₃(X₃), *J*_{AB} = 0.9, *J*_{AX} = 0.7, *J*_{BX} = 1.2 Hz (Zuordnung durch Computersimulation und Spinentkopplungsexperimente)]; 3.84 (s, OCH₃), 6.92 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 arom. H), 7.49 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 arom. H).
- [9] T. L. Gilchrist, D. P. Pearson, J. Chem. Soc. Perkin I, 1976, 989.

Cyclische Carbodiimide bei Umlagerungen von Nitrenen^[**]

Von Curt Wentrup, Célestin Thétaz, Enrico Tagliaferri, Hans Jörg Lindner, Brigitte Kitschke, Hans-Wilhelm Winter und Hans Peter Reisenauer^[†]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Untersuchungen über Umlagerungen heterocyclischer Nitrene mußten wir cyclische Carbodiimide bei einigen Re-

[*] Prof. Dr. C. Wentrup [†], Dipl.-Chem. H.-W. Winter
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge D-3550 Marburg

Dr. C. Thétaz, Dipl.-Chem. E. Tagliaferri
Institut de Chimie Organique de l'Université CH-1005 Lausanne (Schweiz)
Prof. Dr. H. J. Lindner, B. Kitschke
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule D-6100 Darmstadt
Dr. H. P. Reisenauer, Institut für Organische Chemie der Universität
D-6300 Gießen

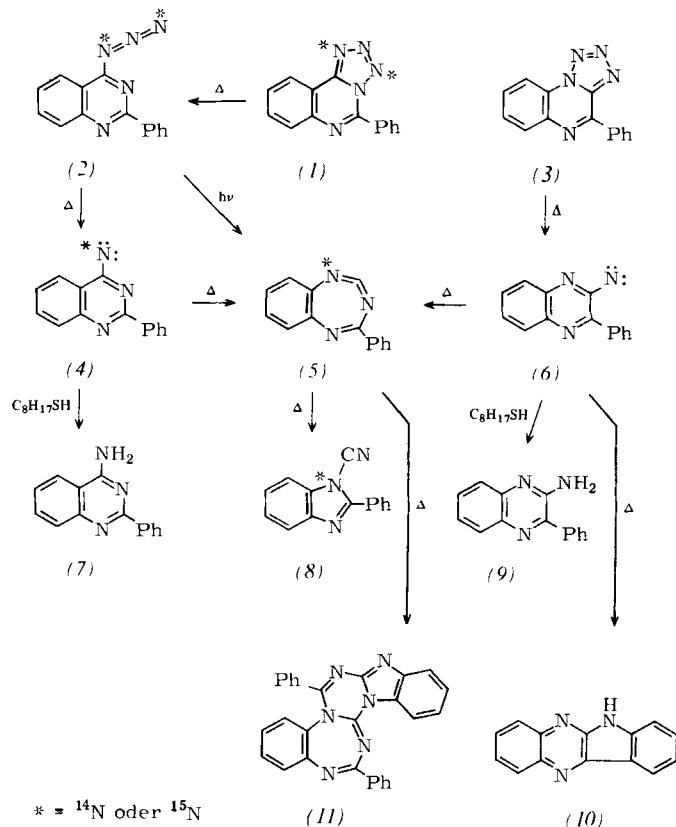
[†] Korrespondenzautor. Diese Arbeit wurde an der Université de Lausanne begonnen.

[**] Hetarylnitrene. 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (1972–1977), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. G. Maier (Gießen) für die Benutzung seiner Matrixphotolyse-Apparatur. – Auszug aus der Dissertation von C. Thétaz, Université de Lausanne 1977, und der Diplomarbeit von E. Tagliaferri, Université de Lausanne 1976; teilweise vorgetragen bei der Herbsttagung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (E. Tagliaferri und C. Wentrup), 8. Okt. 1977 in Bern. – 6. Mitteilung: [1].

aktionen als Schlüssel-Zwischenstufen postulieren^[2]. Damals waren solche Zwischenstufen noch nie direkt beobachtet worden. Wir berichten jetzt über schlüssige chemische Beweise für ein cyclisches Carbodiimid und über seine direkte spektroskopische Beobachtung bei derartigen Reaktionen.

Das Tetrazolo[1,5-*c*]chinazolin (1) liegt im festen Zustand nur als solches vor^[3], bildet aber bei Sublimation (100 °C/10⁻⁴ Torr) und anschließender Kondensation des Dampfes (–196 °C, KBr-Scheibe) das Azid (2), das durch intensive IR-Banden bei 2150, 2120, 1620, 1570 und 1370 cm⁻¹ charakterisiert wurde. Das feste Azid läßt sich durch Erwärmen auf ca. –40 °C wieder in das Tetrazol (1) umwandeln. Man kann demnach davon ausgehen, daß die Gasphasen-Thermolyse von (1) über das Azid (2) verläuft^[4].

Die Blitzpyrolyse von (1) bei Temperaturen oberhalb 300 °C/10⁻³ Torr ergab 2-Phenylbenzimidazol-1-carbonitril (8) in quantitativer Ausbeute^[5]. (8) wurde in 92% Ausbeute zusammen mit 8% Indolo[2,3-*b*]chinoxalin (10)^[5] auch bei der Thermolyse des Tetrazolo[1,5-*a*]chinoxalins (3) bei 380 °C/10⁻³ Torr erhalten. Bei (3) waren nur schwache IR-Banden des entsprechenden Azids zu sehen, und zwar beim Abschrecken des Dampfes (auf –196 °C) nach dem Erwärmen von (3) bis fast auf die Temperatur der Reaktion (3) → (8) (300–400 °C).



Die Ringverengung zu (8) trat auch bei der Thermolyse von (1) oder (3) in Benzol im verschlossenen Röhrchen bei 160–180 °C auf (59 bzw. 88% Ausbeute). Außerdem führte die Thermolyse von (1) und (3) in mehreren Lösungsmitteln immer zu einem gelben Dimer (in wechselnden Ausbeuten). So ergab (1) (in Cyclohexan, 72 h bei 180 °C) 57% Dimer, (3) (in Mesitylen, 240 h bei 165 °C) 25% Dimer. IR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren zeigten, daß aus (1) und (3) das gleiche Dimer entstanden war. Durch Röntgen-Strukturanalyse wurde das Dimer als Derivat des neuartigen Imidazo[1,2-*a*] [1,3,5]triazino[6,5-*a*][1,3,5]triazepins (11) erkannt^[6]. Thermolyse von (1) und (3) in Lösung ergab auch die Amine (7) bzw. (9), d. h. die Produkte, die bei Wasserstoffabstraktion

durch die Nitrene (4) und (6) mit Triplett-Grundzustand zu erwarten sind. Die besten Ausbeuten an Aminen wurden durch Zersetzung von (1) und (3) in einer 1:1-Mischung von 1-Octanthiol und Mesitylen (16 h bei 150 °C) erhalten. Aus (1) entstand kein (9), und aus (3) entstand kein (7). Damit scheidet eine gegenseitige Umwandlung der Nitrene (4) und (6) aus.

Bei ^{15}N -markiertem (1) (90 Atom-% ^{15}N) ergab die Blitzthermolyse ausschließlich im Ring ^{15}N -markiertes Carbonitril (8), wie die Hydrolyse zu $[\text{I}-^{15}\text{N}]$ -2-Phenylbenzimidazol zeigte. Eine direkte Ringkontraktion (4) → (8) ist damit ausgeschlossen^[7].

Da (1) weder (9) noch (10) bildet, ist die Reaktion (4) → (6) → (8) ebenfalls nicht möglich. Der einzige sinnvolle Vorläufer für (8) und (11) ist demnach das cyclische Carbodiimid (5). Ausgehend vom Chinoxalin (3) kann eine direkte Ringkontraktion (6) → (8) nicht ausgeschlossen werden, aber da das gleiche Dimer (11) wie aus (1) erhalten wird, muß das Nitren (6) mindestens teilweise zu (5) isomerisieren. Der Triazepinring in (11) zeigt an, daß die Verbindung ein Umlagerungsprodukt eines zunächst gebildeten dimeren Carbodiimids ist.

Die Bildung des cyclischen Carbodiimids (5) wurde durch Photolyse des Azids (2) in einer Argonmatrix bei 10 K gesichert ($\lambda > 375$ nm). Die Azidbanden wurden schnell durch intensive Carbodiimidbanden bei 2010 und 1610 cm^{-1} ersetzt. Das Carbodiimid war bei 10 K beständig; beim Erwärmen der Matrix verschwanden die Banden irreversibel.

Die Ringerweiterung anderer Arylnitrene und -carbene ist bereits beschrieben worden^[2,8]. Dies ist jedoch der erste Fall, bei dem die Beteiligung eines gemeinsamen Zwischenproduktes – das siebengliedrige cyclische Carbodiimid (5) – bei der Reaktion in der Gasphase, in Lösung und in der Matrix nachgewiesen wurde.

Eingegangen am 25. Januar 1980,
in geänderter Fassung am 20. Mai 1980 [Z 508b]

- [1] R. Harder, C. Wentrup, J. Am. Chem. Soc. 98, 1259 (1976).
- [2] C. Wentrup in R. A. Abramovitch: Reactive Intermediates. Vol. 1, Kap. 4. Plenum Press, London 1980, S. 263ff. (eingereicht Aug. 1977).
- [3] C. Wentrup, C. Thézat, Helv. Chim. Acta 59, 256 (1976); C. Thézat, F. W. Wehrli, C. Wentrup, ibid. 59, 259 (1976).
- [4] Wir haben auf ähnliche Weise die valenzisomeren Azide und Diazoverbindungen aus mehreren Tetrazolo- und Triazolo-azinen und -diazinen erzeugt und nachgewiesen; H.-W. Winter, C. Wentrup, unveröffentlicht.
- [5] (8), $F_p = 110\text{ °C}$; IR (KBr): $\nu_{\text{CN}} = 2200\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.3\text{--}8.3$; MS: $m/e = 220$ ($M + 1$), 17.7%; 219 (M^+ , 100), 218 ($M - 1$), 13.4. (10) wurde durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert; G. M. Badger, P. J. Nelson, J. Chem. Soc. 1962, 3926.
- [6] (11) kristallisiert mit einem Molekül des Solvens CHCl_3 , $F_p = 257\text{--}258\text{ °C}$; Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$, $Z = 2$; $a = 1218.0(1)$, $b = 986.0(1)$, $c = 1259.0(1)$ pm; $\alpha = 100.70(5)$, $\beta = 110.73(5)$, $\gamma = 95.66(5)$. Von 3039 mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung auf einem Zweikreisdiffraktometer gemessenen Reflexen wurden 2242 symmetrieeunabhängige Reflexe mit $|F| \geq 2\sigma_F$ benutzt. Die Struktur wurde bis $R = 0.103$ verfeinert. Der Triazepinring hat ausgeprägte Bootform; N(1) ist quasi-pyramidal.
- [7] Bei der Thermolyse von ^{15}N -markiertem (1) zu (8) in Lösung werden $\geq 78\%$ der Markierung im Ring gefunden. Demnach kann unter diesen Bedingungen $\leq 22\%$ direkte Ringkontraktion (4) → (8) stattfinden. Die direkte Ringkontraktion bei Pyridylnitrenen ist bekannt [1].
- [8] O. L. Chapman, J.-P. Le Roux, J. Am. Chem. Soc. 100, 282 (1978); O. L. Chapman, R. S. Sheridan, ibid. 101, 3690 (1979).

Ringgespannte Carbodiphosphorane

Von Hubert Schmidbaur, Thomas Costa, Beatrix Milewski-Mahrle und Ulrich Schubert¹⁾

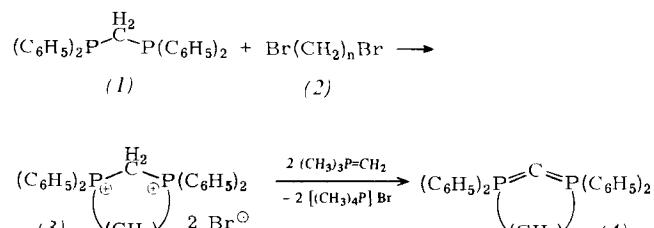
„Carbodiphosphorane“ R_3PCPR_3 ^[1] sind für die chemische Synthese^[2] und als Komplexliganden^[3] von Bedeutung. Ihre

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. T. Costa, Dipl.-Chem. B. Milewski-Mahrle, Dr. U. Schubert
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

stark variierenden Molekülstrukturen^[4a] und Bindungsverhältnisse^[5] werden kontrovers diskutiert, die Probleme sind auch mit dem Phänomen der Tribolumineszenz eng verknüpft^[6].

Strukturuntersuchungen an Carbodiphosphorane im Gaszustand^[7] und in Kristallen^[4] haben gezeigt, daß der PCP-Winkel sich offenbar ohne wesentlichen Energieaufwand bis auf 121° falten kann^[4a]. So schien es möglich, das $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ -Strukturelement auch in Ringsysteme einzubauen, wofür bisher Beispiele fehlten.

Ausgehend von Methylenbis(diphenylphosphoran) (1) können durch Quaternierung mit den α,ω -Dihalogenalkanen (2a-c) die ditertiären Phosphoniumsalze (3a-c)^[8] erhalten werden, die leicht elementaranalytisch und NMR-spektroskopisch charakterisierbar sind. Schonende Dehydrohalogenierung dieser Salzvorstufen mit Methylentrimethylphosphoran im Sinne einer doppelten Umylidierung im Tetrahydrofuran oder Benzol unter Kühlung auf 0–10 °C ergibt tiefgelbe Lösungen, aus denen sich die drei Carbodiphosphorane (4a-c) in zum Teil guten Ausbeuten isolieren lassen.



(a): $n = 2$, (b): $n = 3$, (c): $n = 4$

Schema 1

Die Synthese nach Schema 1 liefert nur für $n = 3$ den sechsgliedrigen Ring (4b) als einziges Produkt. Im Falle $n = 4$ kommt es zu Nebenreaktionen unter Gerüstumlagerung^[2b, 9]; der siebengliedrige Ring (4c) kann jedoch mit ca. 30% Ausbeute rein isoliert werden, $F_p = 127\text{ °C}$ (Zers.). (4c) bildet gelbe Kristalle, die im Gegensatz zu (4b) gut in organischen Solventien löslich sind. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist das C-Atom der Doppelylidfunktion bei $\delta = -3.4$ als Triplet mit

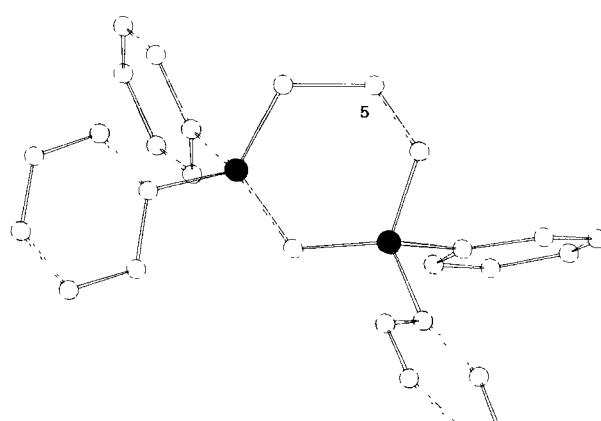


Abb. 1. Molekülstruktur von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)_3$ (4b). Die Alternativlage des im Kristall fehlgeordneten Atoms C-5 wurde weggelassen; sie entspricht der Sessel/Boot-Beziehung. Atomenparameter werden auf Wunsch der Autoren zur Verfügung gestellt.