

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-% $^{15}\text{N}^{[3]}$) ergab die Blitzthermolyse *ausschließlich im Ring* ^{15}N -markiertes Carbonitril (8), wie die Hydrolyse zu [1- ^{15}N]-2-Phenylbenzimidazol zeigte. Eine direkte Ringkontraktion (4) \rightarrow (8) ist damit ausgeschlossen^[7].

Da (1) weder (9) noch (10) bildet, ist die Reaktion (4) \rightarrow (6) \rightarrow (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) \rightarrow (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 ($\lambda > 375 \text{ nm}$). 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. Abramovich: Reactive Intermediates. Vol. 1, Kap. 4. Plenum Press, London 1980, S. 263ff. (eingereicht Aug. 1977).
- [3] C. Wentrup, C. Thétaz, Helv. Chim. Acta 59, 256 (1976); C. Thétaz, 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 erzeugt und nachgewiesen; H.-W. Winter, C. Wentrup, unveröffentlicht.
- [5] (8), Fp = 110 °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 , Fp = 257–258 °C; Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, Z = 2; $a = 1218.0(1)$, $b = 986.0(1)$, $c = 1259.0(1) \text{ pm}$; $\alpha = 100.70(5)$, $\beta = 110.73(5)$, $\gamma = 95.66(5)^\circ$. Von 3039 mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung auf einem Zweikreisdiffraktometer gemessenen Reflexen wurden 2242 symmetrieunabhängige 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 $\approx 22\%$ direkte Ringkontraktion (4) \rightarrow (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 Schubert^[*]

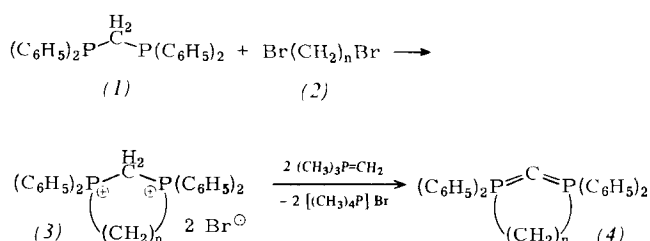
„Carbodiphosphorane“ $\text{R}_3\text{PCPR}_3^{[1]}$ sind für die chemische Synthese^[2] und als Komplexliganden^[3] von Bedeutung. Ihre

[*] 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 Carbodiphosphoranen 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 P=C—P-Strukturelement auch in Ringsysteme einzubauen, wofür bisher Beispiele fehlten.

Ausgehend von Methylenebis(diphenylphosphan) (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 in 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, Fp = 127 °C (Zers.). (4c) bildet gelbe Kristalle, die im Gegensatz zu (4b) gut in organischen Solventien löslich sind. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das C-Atom der Doppelylidfunktion bei $\delta = -3.4$ als Triplett mit

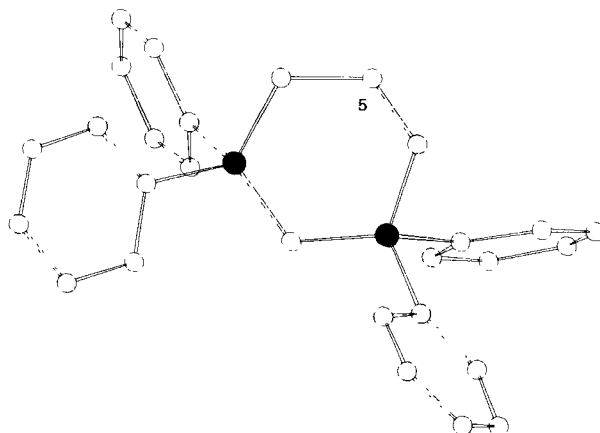


Abb. 1. Molekülstruktur von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)_3$ (4b). Die Alternativlage des im Kristall fehlgeordneten Atoms C-5 wurde weggelassen; sie entspricht der Sessel-/Boot-Beziehung. Atomparameter werden auf Wunsch von den Autoren zur Verfügung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

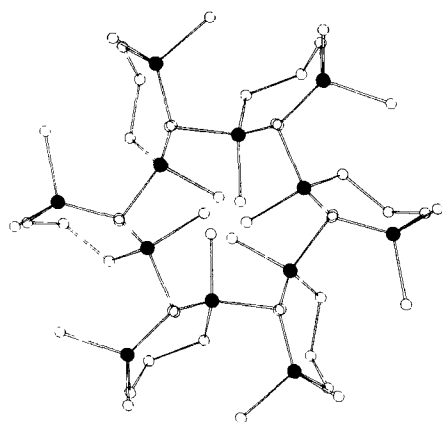
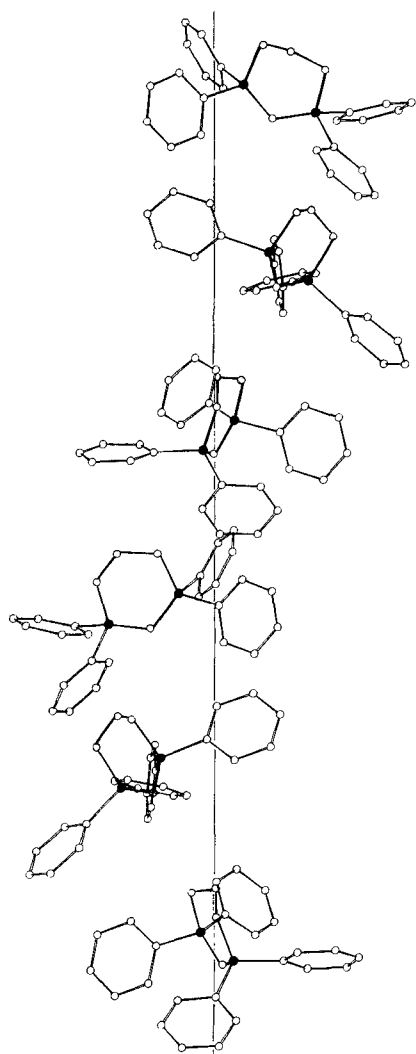


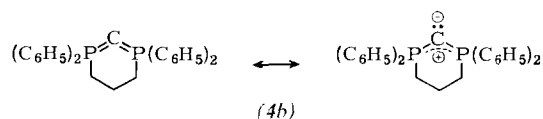
Abb. 2. a) Projektion der Helixanordnung der Monomere auf die xz -Ebene. Die C-5-Fehlordnung wurde nicht eingezeichnet. – b) Projektion der Helixanordnung der Monomere auf die xy -Ebene. Die C-5-Fehlordnung und die Phenyl-C-Atome (mit Ausnahme von C-1) wurden nicht eingezeichnet. Hier wird das hexagonal-helicale Bauprinzip unmittelbar deutlich.

$^1J(\text{PC}) = 75.7$ Hz lokalisierbar (in C_6D_6 rel. TMS int. bei 25°C). $\delta(\text{CH}_2) = 24.0$ (s) und 35.2 (AXX') für die übrigen Ringkohlenstoffatome sind ebenso eindeutig zuzuordnen wie die Resonanzen der vier äquivalenten Phenylgruppen. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beweist ein Singulett die Äquiva-

lenz der Phosphoratome ($\delta = -1.68$ rel. H_3PO_4 ext.). Das ^1H -NMR-Spektrum enthält nur komplexe Multiplettsignale, die auch im $\{^{31}\text{P}\}$ -Experiment kaum vereinfacht sind. Massenspektrum (70 eV): $m/e = 438$ (M^+). IR-Spektrum: $\nu(\text{P}=\text{C}=\text{P}) = 1270$ und 1300 cm^{-1} .

(4b) ist im Gegensatz zu (4c) thermisch sehr labil und zerfällt sich bereits bei 35°C . Das Massenspektrum legte ebenfalls eine monomere Struktur nahe [$m/e = 423$ ($M^+ - 1$)], doch war die geringe Löslichkeit zunächst rätselhaft. Die Struktur wurde deshalb durch Röntgenbeugungsanalyse aufgeklärt^[10]. Dabei wurde in den hexagonalen Einkristallen eine sehr ungewöhnliche helicale Anordnung der monomeren Einheiten gefunden. Abbildung 1 zeigt einen der schraubenartig aufgereihten Heterocyclen, bei denen C-5 im Sinne von Sessel-Boot-Konformationen fehlgeordnet ist. Die Packung der Monomere wird aus Abbildung 2 deutlich. Im Kristallkonglomerat sind links- und rechtsdrehende Helixpackungen vertreten (Raumgruppen P6_5 und P6_1).

Die $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ -Struktureinheit besitzt mit 117° den bisher kleinsten Carbodiphosphoranwinkel, aber fast gleiche $\text{P}=\text{C}$ -Abstände, die mit 164.5 und 165.3 pm im Erwartungsbereich liegen. Aus der Zersetzlichkeit von (4b) ist zu schließen, daß bei $\leq 120^\circ$ die Belastungsgrenze der Winkeldeformation überschritten wird. Der Struktur wird die Formelschreibweise



am besten gerecht.

Erwartungsgemäß ist daher (4a) noch weniger stabil und zerfällt bei 20°C innerhalb weniger Stunden. Die Charakterisierung der sehr wenig löslichen Verbindung gelang bisher nur anhand von ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren [$\delta(\text{P}) = -22.45$ (s); $\delta(\text{CH}_2) = 2.73$ („d“), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7.1\text{--}8.0$ (m)], Massenspektrum, Elementaranalyse und Derivatisierung^[11].

Eingegangen am 15. Februar 1980 [Z 502]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 2071-20-7 / (2a): 106-93-4 / (2b): 109-64-8 / (2c): 110-52-1 / (3a): 74144-31-3 / (3b): 74144-32-4 / (3c): 74144-33-5 / (4a): 74144-34-6 / (4b): 74144-35-7 / (4c): 74144-36-8.

- [1] H. Schmidbaur, Nachr. Chem. Tech. Lab. 27, 620 (1979).
- [2] a) H. J. Bestmann, Angew. Chem. 89, 361 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 349 (1977); b) R. Appel et al., ibid. 88, 340, 769 (1976); 91, 177 (1979) bzw. 15, 315, 701 (1976); 18, 169 (1979).
- [3] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, J. Am. Chem. Soc. 96, 2847 (1974); H. Schmidbaur, O. Gasser, Angew. Chem. 88, 542 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 502 (1976); H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Chem. Ber. 110, 3517 (1977).
- [4] a) H. Schmidbaur, G. Haßlberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kappenstein, A. Frank, Angew. Chem. 91, 437 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 408 (1979); b) G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska, J. Am. Chem. Soc. 100, 8001 (1978); A. T. Vincent, P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 617.
- [5] T. A. Albright, P. Hofmann, A. R. Rossi, Z. Naturforsch. B, 35, 343 (1980); C. Glidewell, J. Organomet. Chem. 159, 23 (1978).
- [6] J. I. Zink, Acc. Chem. Res. 11, 289 (1978).
- [7] E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, O. Gasser, H. Schmidbaur, Chem. Ber. 110, 3508 (1977).
- [8] Vgl. auch G. Markl, Z. Naturforsch. B 18, 1136 (1963).
- [9] H. Schmidbaur, A. Wohlleben-Hammer, Chem. Ber. 112, 510 (1979); R. Appel, G. Erbeling, Tetrahedron Lett. 1978, 2689.
- [10] $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{P}_2$; -20°C , hexagonal, Raumgruppe P6_5 ($Z=6$); $a=b=1034.6(5)$, $c=3679(2)$ pm, $V=3410.6 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber}}=1.24$ g/cm³. Syntex P2₁/XTL, $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$, $\lambda=71.069$ pm (Graphit-Monochromator); 1054 Strukturfacetten ($F_0 \geq 3.90 \sigma(F_0)$), $R_1=0.072$, $R_2=0.059$.
- [11] H. Schmidbaur, T. Costa, U. Deschler, unveröffentlicht.