

am Ni-Atom zurück: der Ligand TMEDA wirkt nur als Elektronendonator, ohne eine Rückbindung aufzubauen zu können.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten des Nickelacyclobutabenzolteils der Verbindungen **5** (400 MHz [a], $[\text{D}_6]\text{THF}$, -80°C [b], δ -Werte bezogen auf TMS).

	H-2 1H	H-3 1H	H-4 1H	H-5 1H	H-7 2H
5a	7.17(m)	6.58(m)	6.70(m)	6.24(m)	0.41(d)
5b	7.18(m)	6.59(m)	6.70(m)	6.23(m)	0.38(br.d)
5c	6.17(m)	6.57(m)	6.16(m)	5.99(m)	0.55(dd)
5d	7.03(vdt)	6.34(vdt)	6.53(vdt)	6.00(vdt)	-0.26(br.s)

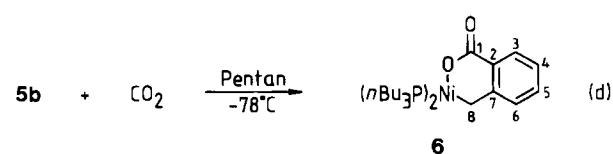
[a] **5a** bei 200 MHz. [b] **5c** bei -10°C .

Tabelle 2. ^{13}C -NMR-Daten des Nickelacyclobutabenzolteils der Verbindungen **5** (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -80°C [a]).

	5a	5b	5c	5d
δ -Werte bezogen auf TMS, $J(\text{C},\text{H})$ -Multiplizitäten in Klammern				
C-1	134.7 (s)	134.2 (s)	134.5 (s) [b]	128.6 (s)
C-2	122.4 (d)	122.5 (d)	122.8 (d)	121.7 (d)
C-3	124.3 (d)	124.2 (d)	124.3 (d)	122.3 (d)
C-4	125.4 (d)	125.6 (d)	123.8 (d)	123.4 (d)
C-5	129.4 (d)	129.5 (d)	- [c]	128.1 (d)
C-6	160.5 (s)	160.7 (s)	158.0 (s)	159.1 (s)
C-7	-6.3 (t)	-7.1 (t)	0.5 (t)	-17.8 (t)
$ J(\text{P},\text{C}) $ in Hz				
$^2J(\text{P},\text{C}-1)$	25.0	24.9	- [b]	
$^2J(\text{P}',\text{C}-1)$	78.2	78.8	- [b]	
$^2J(\text{P},\text{C}-7)$	23.0	23.4	18.3	
$^2J(\text{P}',\text{C}-7)$	55.4	56.0	50.9	

[a] **5c** bei -40°C , **5d** bei -60°C . [b] Signal nicht eindeutig identifiziert. [c] Signal überlagert.

Hinweise auf die Struktur von **5a-d** liefern auch chemische Umsetzungen: Die Protolyse von **5b** mit etherischer HCl führt nahezu quantitativ zu Toluol. Wie zu erwarten, reagieren **5a-d** wegen der Ringspannung leicht mit Reagentien, die zu einer Ringerweiterung führen können: Aus **5b** entsteht bereits bei -78°C mit Kohlendioxid in hoher



Ausbeute das sechsgliedrige, cyclische Carboxylat **6** [Gl. (d)], das eindeutig charakterisiert werden konnte^[14]. Die Protolyse von **6** mit etherischer HCl liefert in nahezu quantitativer Ausbeute *o*-Methylbenzoësäure.

Eingegangen am 6. März 1986 [Z 1694]

- [1] a) P. W. Hall, R. J. Puddephatt, C. F. H. Tipper, *J. Organomet. Chem.* **84** (1975) 407, zit. Lit.; b) M. Ephritikhine, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 926, zit. Lit.; c) G. Erker, P. Czisch, C. Krüger, J. M. Wallis, *Organometallics* **4** (1985) 2059, zit. Lit.
- [2] R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.* **24** (1978) 1.
- [3] T. H. Tulip, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2448; L. Dahlgrenburg, V. Sinnwell, D. Thoenes, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3367; V. F. Travnen, M. Yu. Eismont, V. V. Redchenko, B. I. Stepanov, *Zh. Obshch.*

Khim. **50** (1980) 2007; *Chem. Abstr.* **94** (1981) 29681z; T. Behling, G. S. Girolami, G. Wilkinson, R. G. Somerville, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 877; J. A. Statler, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *ibid.* **1984**, 1731; H. J. R. de Boer, O. S. Akerman, F. Bickelhaupt, G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, J. M. Wallis, C. Krüger, *Angew. Chem.* **98** (1986) 641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) Nr. 7.

- [4] J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, K. I. Han, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Organometallics* **4** (1985) 224.
- [5] R. Mynott, R. Neidlein, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* **98** (1986) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 367.
- [6] W. E. Billups, A. J. Blakeney, W. Y. Chow, *Org. Synth.* **55** (1976) 12.
- [7] **5a**: Zu 1.67 g (4.14 mmol) in 60 mL Pentan gelöstem **2a** (Ar) werden bei -20°C 0.5 mL (4.85 mmol) **1** unter gutem Rühren gegeben. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt und 30 min gerührt. Nach Einengen auf 20 mL wird von wenig amorphem Niederschlag abfiltriert, das Filtrat langsam auf -78°C gekühlt und 1 Woche bei dieser Temperatur belassen. Die ausgefallenen Kristalle werden abgetrennt, einmal mit kaltem Pentan gewaschen und dann bei maximal -20°C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.21 g (3.14 mmol, 76%) grünbraune Kristalle.
- [8] **5b**: Synthese analog **5a**. Grüne Kristalle, Ausbeute 68%.
- [9] **5c**: Zu 1.92 g (1.74 mmol) in 50 mL Toluol gelöstem **3** (Ar) werden bei -20°C 0.5 mL (4.85 mmol) **1** getropft. Anschließend wird ca. 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt ein gelber, feinkristalliner Niederschlag aus. Nach 1 d bei -20°C werden die gelben Kristalle auf einer D_4 -Fritte gesammelt und mit Et_2O gewaschen, danach bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 936 mg (1.39 mmol, 80%) gelbe Mikrokristalle.
- [10] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **85** (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 525.
- [11] Zu einer frisch aus 980 mg (4.15 mmol) CDT-Ni (CDT = all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien) [15] hergestellten Lösung von **4** in 20 mL Et_2O werden bei -78°C 0.62 mL (4.15 mmol) TMEDA gegeben. In die klare Lösung tropft man bei -78°C 0.75 mL (5.03 mmol) **1** und erwärmt die Reaktionsmischung für 3 h auf -20°C . Unter Ethylenentwicklung tritt Trübung auf. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird für 1 d auf -78°C gekühlt, anschließend wird der Niederschlag kalt abgesaugt und nach zweimaligem Waschen mit kaltem Et_2O bei -20°C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 770 mg (2.91 mmol, 70%) grünbraune Mikrokristalle.
- [12] Die Werte der Elementaranalysen sind mit den Summenformeln in Einklang.
- [13] NMR-Datensammlung, NMR-Labor, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr.
- [14] **6**: 770 mg (1.39 mmol) **5b** werden in 50 mL Pentan vorgelegt (Ar) und bei -78°C mit 200 mL (8.9 mmol) CO_2 umgesetzt. Während der CO_2 -Zugabe fällt ein gelber, kristalliner Stoff aus. Zur vollständigen Kristallisation wird 1 d bei -78°C belassen. Anschließend werden die Kristalle über eine gekühlte Fritte abgesaugt, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 670 mg (1.12 mmol, 81%) gelbe Kristalle; korrekte Elementaranalyse. ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -80°C , auszugsweise): δ = 7.49 (d, 1H; H-3), 7.0 (m, 3H; H-4, H-5, H-6), 2.29 (br, 2H; H-8); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -50°C , auszugsweise): δ = 169.8 (s, C-1), 138.2 (s, C-2), 129.4 (d, C-3), 123.1 (d, C-4), 129.9 (d, C-5), 125.9 (d, C-6), 145.0 (s, C-7), 27.4 (t, C-8, $^2J(\text{P},\text{C})$ = 28.0 Hz, $^2J(\text{P}',\text{C})$ = 53.9 Hz); ^{31}P -NMR (32 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -80°C): δ = 9.3, 18.4 ($^2J(\text{P}',\text{P})$ = 13.4 Hz); IR (KBr): ν = 1631 (s, C=O) cm $^{-1}$.
- [15] B. Bogdanovic, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **699** (1966) 1.

Umlagerung von **4H-1,2,4-Triazoliumsalzen zu 4-Acyl-5-aminoimidazolen**

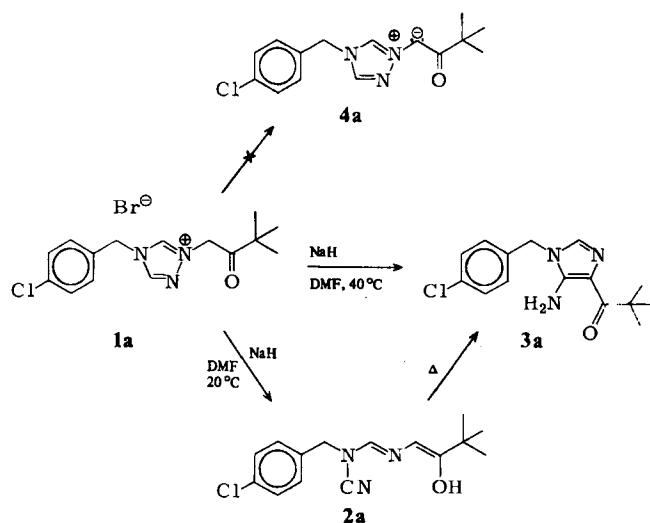
Von Costin N. Rentzea*

Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

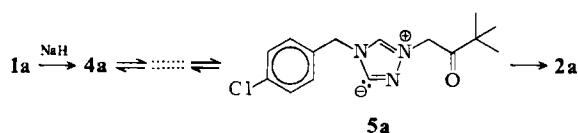
Die für 1,3-dipolare Cycloadditionen benötigten, stabilen *N*-Ylide^[1] von *as*-Triazolen^[1,2] oder *s*-Triazolen^[3] werden gewöhnlich aus Phenacyltriazoliumsalzen mit Ammoniak oder Aminen in Wasser bzw. C_6H_6 , CH_2Cl_2 oder CHCl_3 bei Raumtemperatur hergestellt^[1-3]. Der Versuch, aus dem *as*-Triazoliumsalz **1a**^[4] das Triazolium-Ylid **4a** mit NaH in Dimethylformamid (DMF) zu erzeugen, führte

[*] Dr. C. N. Rentzea
BASF Aktiengesellschaft, Hauptlaboratorium
D-6700 Ludwigshafen

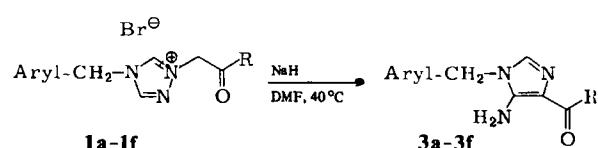
zu einem überraschenden Ergebnis: Statt der erwarteten Reaktion beobachtete man bei 40°C die Umlagerung von **1a** zum 5-Amino-1-p-chlorbenzyl-4-pivaloylimidazol **3a** in 25% Ausbeute.



Bei 20°C wird das *N*-Cyanformamidin **2a** ($F_p = 120^\circ\text{C}$) in 35% Ausbeute isoliert; es liegt vorwiegend als Enol vor. Nach kurzem Erwärmen auf 120°C ergibt **2a** quantitativ das Thorpe-Produkt^[5] **3a** (5-exo-dig-Cyclisierung^[6]). Unter den Bedingungen der Reaktion **1a** → **3a** könnte ein Gleichgewicht zwischen dem Ylid **4a** und dem Dipol **5a**, der durch Deprotonierung von **1a** an C-3 des Triazolrings entsteht, existieren; durch die leichte Ringöffnung^[7] von **5a** zum Cyanformamidin **2a** würde dieses Gleichgewicht ständig nach rechts verschoben. Plausibler ist jedoch die direkte Deprotonierung von **1a** zu **5a** und die anschließende Ringöffnung zu **2a**, da ähnliche Deprotonierungen von cyclischen $=\text{N}-\text{CH}=\text{N}-\ddot{\text{N}}=$ -Systemen mit einer Spaltung zu einem $>\text{N}-\text{CN}$ -Derivat bekannt sind^[7].



Die Reaktion **1a** → **3a** lässt sich verallgemeinern: Bei 40°C werden die Triazoliumsalze **1a**–**1f** direkt zu den neuen Aminoimidazolen **3a**–**3f** in Ausbeuten von 20–60% (nicht optimiert) umgelagert (siehe Tabelle 1)^[8].



Die beschriebene, neuartige Umlagerung von 4*H*-1,2,4-Triazoliumsalzen ermöglicht eine einfache Synthese von 4-Acyl-5-aminoimidazolen aus leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen. 4-Acetyl-5-amino-1-methylimidazol^[10] wurde bisher z. B. durch Verseifung des 6,9-Dimethylpurin-1-oxids hergestellt.

Tabelle 1. Physikalische Daten der 4-Acyl-5-amino-1-arylmethylimidazole **3a**–**3f**.

3a: $F_p = 158^\circ\text{C}$ (aus AcOEt); IR (KBr): $\bar{\nu} = 3438, 3320, 1624, 1614, 1459, 918 \text{ cm}^{-1}$; ¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS): $\delta = 1.36$ (s, 9 H), 4.84 (s, 2 H), 5.47 (s, 2 H), 6.88 (s, 1 H), 6.9–7.1 (d, 2 H), 7.15–7.4 (d, 2 H); ¹³ C-NMR (CDCl ₃): $\delta = 201.99, 146.33, 134.58, 132.69, 129.52$ (x 2), 128.25 (x 2), 120.57, 46.48, 43.09, 27.24 (x 3)
3b: Aryl = <i>p</i> -FC ₆ H ₄ , R = <i>t</i> Bu; $F_p = 107^\circ\text{C}$ (AcOEt); Ausb. 21%; ¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS): $\delta = 1.38$ (s, 9 H), 4.9 (s, 2 H), 5.5 (br. s, 2 H), 6.92 (s, 1 H), 7.0–7.35 (m, 4 H)
3c: Aryl = <i>p</i> -BrC ₆ H ₄ , R = <i>t</i> Bu; $F_p = 130^\circ\text{C}$ (AcOEt); Ausb. 35%; ¹ H-NMR (CDCl ₃ :CD ₃ SO 1:1, TMS): $\delta = 1.28$ (s, 9 H), 4.42 (s, 2 H), 6.2–6.8 (br. s, 2 H), 7.1–7.3 (d, 2 H), 7.4–7.6 (d, 2 H), 7.82 (s, 1 H)
3d: Aryl = <i>p</i> -F ₃ CC ₆ H ₄ , R = <i>t</i> Bu; $F_p = 163^\circ\text{C}$ (AcOEt); Ausb. 25%; ¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS): $\delta = 1.37$ (s, 9 H), 4.92 (s, 2 H), 5.38 (s, 2 H), 6.91 (s, 1 H), 7.05–7.25 (d, 2 H), 7.4–7.6 (d, 2 H)
3e: Aryl = 3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ , R = <i>t</i> Bu; $F_p = 112^\circ\text{C}$ (AcOEt); Ausb. 32%; ¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS): $\delta = 1.42$ (s, 9 H), 5.03 (s, 2 H), 6.37 (s, 2 H), 7.0–7.4 (m, 4 H)
3f: Aryl = <i>p</i> -ClC ₆ H ₄ ; R = 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ ; $F_p = 220^\circ\text{C}$ (AcOEt); Ausb. 60%; ¹ H-NMR (CDCl ₃ :CD ₃ SO 1:1, TMS): $\delta = 5.1$ (s, 2 H), 6.6–6.95 (br. s, 2 H), 7.0–7.55 (m, 8 H)

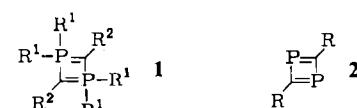
Eingegangen am 10. März,
veränderte Fassung am 10. April 1986 [Z 1698]

- [1] M. Petrovanu, C. Luchian, C. Surpateanu, V. Barbiou, M. Constantinescu, *Tetrahedron* 39 (1983) 2417, zit. Lit.
- [2] C. Surpateanu, A. Lablache-Combier, M. Constantinescu, J. Marko, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5751.
- [3] H. J. Timpe, V. Schröder, R. Worschach, *Rev. Roum. Chim.* 25 (1980) 407.
- [4] **1a:** $F_p = 197^\circ\text{C}$ (Acetonitril); quantitativ aus 3,3-Dimethyl-1-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-butanon [9] und *p*-Chlorbenzylbromid (6 h, 70°C, Acetonitril).
- [5] K. Gewald, C. Heinhold, *Monatsh. Chem.* 107 (1976) 1413.
- [6] J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 734.
- [7] R. Fusco, P. Dalla Croce, A. Salvi, *Gazz. Chim. Ital.* 98 (1968) 511.
- [8] Analysenwerte und Molekulargewichte stimmen mit den angegebenen Formeln überein.
- [9] $F_p = 69^\circ\text{C}$ (Diethylether): 0.1 mol 1-Brom-3,3-dimethyl-2-butanon und 0.15 mol Natriumtriazolidin in 150 mL THF, 12 h Rühren bei 60°C, 65% Ausbeute.
- [10] F. L. Lam, J. C. Parham, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2839.

1,3-Diphosphacyclobutadien-cobalt(I)-Komplexe aus Phosphaalkinen**

Von Paul Binger*, Roman Milczarek, Richard Mynott, Manfred Regitz und Wolfgang Rösch

In den letzten Jahren ist die Synthese einiger λ^5 -1,3-Diphosphete **1** durch Dimerisierungsschritte gelungen, an denen sich vermutlich λ^3 -Phosphaalkine beteiligen^[11]. Bis-her unbekannt sind dagegen λ^3 -1,3-Diphosphete („1,3-Diphosphacyclobutadiene“) **2**, die antiaromatisch sein sollten. Sie könnten möglicherweise durch Cyclodimerisierung von λ^3 -Phosphaalkinen wie **3** an geeigneten Übergangsmetallkomplexen hergestellt und stabilisiert werden. Bekannt



- [*] Priv.-Doz. Dr. P. Binger, Dipl.-Chem. R. Milczarek, Dr. R. Mynott Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. W. Rösch Fachbereich Chemie der Universität Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern
- [**] Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie der Landesregierung von Rheinland-Pfalz gefördert. – 10. Mitteilung: H. Keller, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1903.