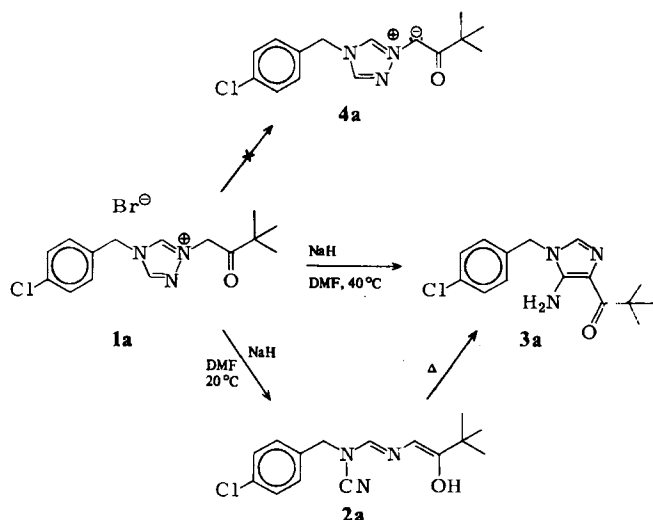
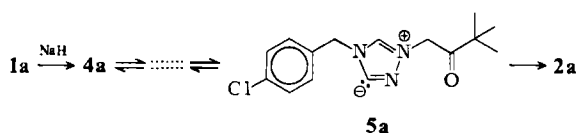


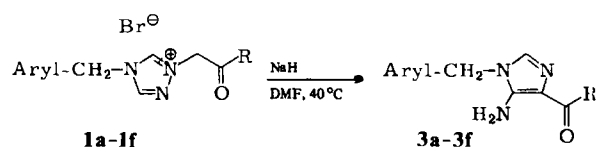
zu einem überraschenden Ergebnis: Statt der erwarteten Reaktion beobachtete man bei 40°C die Umlagerung von **1a** zum 5-Amino-1-*p*-chlorbenzyl-4-pivaloylimidazol **3a** in 25% Ausbeute.



Bei 20°C wird das *N*-Cyanformamidin **2a** (Fp = 120°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 =N-CH=N-N-Systemen mit einer Spaltung zu einem >N-CN-Derivat bekannt sind^[7].



Die Reaktion **1a** → **3a** läßt sich verallgemeinern: Bei 40°C werden die Triazoliumsals **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-Triazoliumsals 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 : Fp = 158°C (aus AcOEt); IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3438, 3320, 1624, 1614, 1459, 918 cm^{-1} ; ¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS): δ = 1.36 (s, 9H), 4.84 (s, 2H), 5.47 (s, 2H), 6.88 (s, 1H), 6.9–7.1 (d, 2H), 7.15–7.4 (d, 2H); ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 201.99, 146.33, 134.58, 132.69, 129.52 (×2), 128.25 (×2), 120.57, 46.48, 43.09, 27.24 (×3)
3b , Aryl = <i>p</i> -FC ₆ H ₄ , R = <i>t</i> Bu: Fp = 107°C (AcOEt); Ausb. 21%; ¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS): δ = 1.38 (s, 9H), 4.9 (s, 2H), 5.5 (br. s, 2H), 6.92 (s, 1H), 7.0–7.35 (m, 4H)
3c , Aryl = <i>p</i> -BrC ₆ H ₄ , R = <i>t</i> Bu: Fp = 130°C (AcOEt); Ausb. 35%; ¹ H-NMR (CDCl ₃ : (CD ₃) ₂ SO 1:1, TMS): δ = 1.28 (s, 9H), 4.42 (s, 2H), 6.2–6.8 (br. s, 2H), 7.1–7.3 (d, 2H), 7.4–7.6 (d, 2H), 7.82 (s, 1H)
3d : Aryl = <i>p</i> -F ₃ CC ₆ H ₄ , R = <i>t</i> Bu: Fp = 163°C (AcOEt); Ausb. 25%; ¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS): δ = 1.37 (s, 9H), 4.92 (s, 2H), 5.38 (s, 2H), 6.91 (s, 1H), 7.05–7.25 (d, 2H), 7.4–7.6 (d, 2H)
3e , Aryl = 3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ , R = <i>t</i> Bu: Fp = 112°C (AcOEt); Ausb. 32%; ¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS): δ = 1.42 (s, 9H), 5.03 (s, 2H), 6.37 (s, 2H), 7.0–7.4 (m, 4H)
3f , Aryl = <i>p</i> -ClC ₆ H ₄ ; R = 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ ; Fp = 220°C (AcOEt); Ausb. 60%; ¹ H-NMR (CDCl ₃ : (CD ₃) ₂ SO 1:1, TMS): δ = 5.1 (s, 2H), 6.6–6.95 (br. s, 2H), 7.0–7.55 (m, 8H)

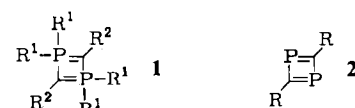
Eingegangen am 10. März,
veränderte Fassung am 10. April 1986 [Z 1698]

- [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. Worschech, *Rev. Roum. Chim.* 25 (1980) 407.
- [4] **1a**: Fp = 197°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] Fp = 69°C (Diethylether); 0.1 mol 1-Brom-3,3-dimethyl-2-butanon und 0.15 mol Natriumtriazolid 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(1)-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-Diphosphate **1** durch Dimerisierungsschritte gelungen, an denen sich vermutlich λ^5 -Phosphaalkine beteiligen^[1]. Bisher unbekannt sind dagegen λ^3 -1,3-Diphosphate („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.