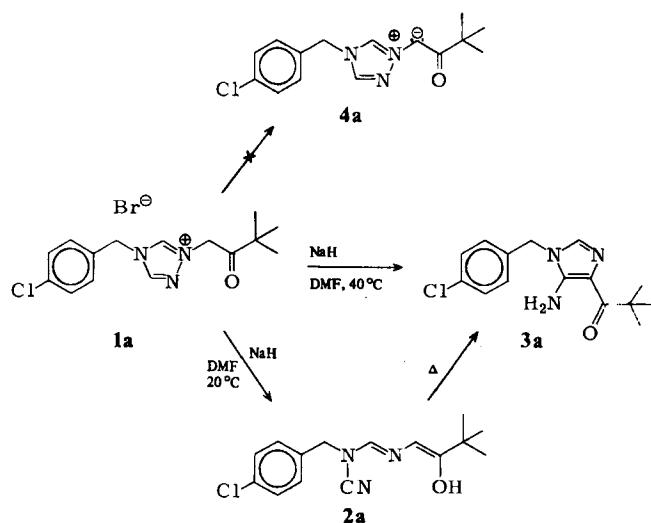
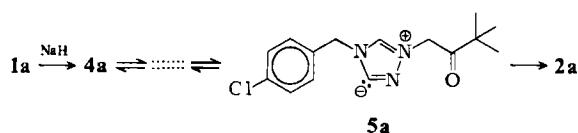


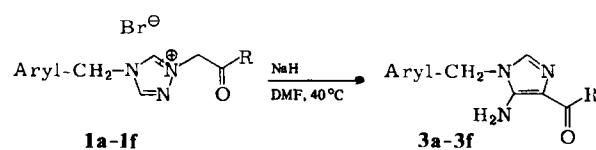
zu einem überraschenden Ergebnis: Statt der erwarteten Reaktion beobachtete man bei 40°C die Umlagerung von **1a** zum 5-Amino-1-*p*-chlorbenzyl-4-pivaloylimidazol **3a** in 25% Ausbeute.



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 $=\text{N}-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{N}-$ -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): $\bar{\nu} = 3438, 3320, 1624, 1614, 1459, 918\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (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); $^{13}\text{C-NMR}$ (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%; $^1\text{H-NMR}$ (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%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ 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%; $^1\text{H-NMR}$ (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%; $^1\text{H-NMR}$ (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%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ 1:1, TMS): $\delta = 5.1$ (s, 2 H), 6.6–6.95 (br. s, 2 H), 7.0–7.55 (m, 8 H)

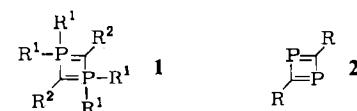
Eingegangen am 10. März,
veränderte Fassung am 10. April 1986 [Z 1698]

- [1] M. Petrovanu, C. Luchian, C. Surpateanu, V. Barbiu, 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



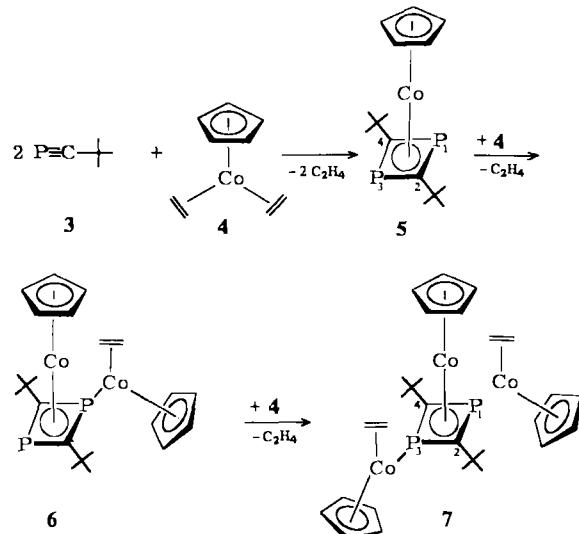
[*] Priv.-Doz. Dr. P. Binger, Dipl.-Chem. R. Milczarek, Dr. R. Mynott
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

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.

ist, daß **3**^[2] „side-on“-Komplexe mit Platin bildet^[3] und als Brückenligand in Metallclustern auftritt^[4]. Wir wählten den Cobaltkomplex **4**^[5], da seine Ethylenliganden durch Alkine ersetzt werden können und an ihm Alkincyclooligomerisierungen ablaufen^[6].

Läßt man **4** mit **3** in Ether/Pentan bei -30°C reagieren, so werden in Abhängigkeit vom Molverhältnis der Reaktanten der Monocobaltkomplex **5**, der Dicobaltkomplex **6** oder der Tricobaltkomplex **7** als rote bis rotbraune, kristalline Verbindungen erhalten. Allen gemeinsam ist die hiermit erstmals aufgebaute λ^3 -1,3-Diphosphet-Strukturheit. Die Komplexe **6** und **7** lassen sich auch aus **5**, der Komplex **7** auch aus **6** durch Umsetzen mit **4** herstellen.



Die Verbindungen **5**, **6** und **7** liefern korrekte Elementaranalysen. Die Molmasse von **5** wurde massenspektrometrisch ermittelt (m/z 324, 96% relative Intensität). **6** und **7** sind instabiler: Das erste, bei **7** auftretende Fragment hat m/z 572 (7%); es entsteht durch doppelte Ethylenabspaltung.

In Einklang mit den Strukturen von **5**^[10] und **7** findet man für die Atome des Vierrings jeweils nur ein Signal in den ^{31}P -NMR- (**5**: $\delta = 38.1$; **7**: $\delta = 85.9$) und ^{13}C -NMR-Spektren (**5**: $\delta = 107.55$, t, $J(\text{P},\text{C}) = 54.4$ Hz; **7**: $\delta = 99.38$, t, $J(\text{P},\text{C}) = 22.1$ Hz). Dagegen treten im ^{31}P -NMR-Spektrum von **6** zwei Signale auf ($\delta = 134.9$, -32.0), wobei das bei tieferem Feld etwas verbreitert ist (Halbwertsbreite = 35 Hz, σ -Bindung zu Co). Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint für C-2/C-4 jedoch nur ein Signal als Doppeldublett [$\delta = 102.8$, $J(\text{P},\text{C}) = 58.7$, 19.6 Hz]^[7]. Daraus folgt, daß im Dicobaltkomplex **6** die Bindungen eines Phosphoratoms zu beiden ursprünglichen Phosphaalkin-Kohlenstoffatomen gleich sein müssen. Alternative Strukturen wie Diphosphacobaltacyclopentadiene oder Komplexe mit σ - und π -gebundenen Phosphaalkinen sind somit ausgeschlossen. Auch die Signalmultiplizitäten für C-2/C-4 in den ^{13}C -NMR-Spektren von **5** und **7** sind mit einer Diphosphet-Struktur vereinbar, beweisen allerdings die chemische und magnetische Äquivalenz beider Phosphoratome nicht schlüssig, da es auch ein ABX-Spinsystem ($\text{A},\text{B} = ^{31}\text{P}$, $\text{X} = ^{13}\text{C}$) mit großer Kopplungskonstante J_{AB} das Aufspaltungsmuster erklären könnte^[8]. (Da nicht beide Phosphoratome direkt an das ^{13}C -Atom gebunden wären, handelt es sich um ein AB-Spinsystem; der Isotopeneffekt und damit die Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta_{\text{AB}}$ sind hier allerdings sehr klein.)

Aus Bisethylen(indenyl)cobalt und **3** oder 2-Methylpropylidinphosphan (**3**, iPr statt tBu)^[9] wurden ebenfalls Monocobaltkomplexe des Typs **5** erhalten^[12].

Arbeitsvorschrift

5: Zur Lösung von 1.4 g (7.8 mmol) **4** [5] in 20 mL Ether/Pentan 1:1 (wasserfrei) tropft man unter Röhren (Ar-Schutzgas) bei -30°C 2.0 g (20.0 mmol) **3** [2] in 10 mL Ether/Pentan (wasserfrei). Nach 1 h bei -5°C wird eingedampft, der kristalline Rückstand in 10 mL Pentan (wasserfrei) gelöst, über Florisil filtriert und 12 h auf -78°C gekühlt, wobei **5** auskristallisiert. Das Lösungsmittel wird mit einem Frittenheber entfernt und **5** bei 10^{-3} Torr getrocknet. Ausbeute 1.70 g (67%) rotbraune Kristalle, $\text{Fp} = 54^{\circ}\text{C}$.

6: Wie bei **5** beschrieben, erhält man aus 0.7 g (3.7 mmol) **4** [5] und 0.4 g (4.0 mmol) **3** [2] 0.4 g (50%) **6** als rotbraune Kristalle, $\text{Fp} = 125^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

7: Wie bei **5** beschrieben, erhält man aus 1.6 g (8.9 mmol) **4** [5] und 0.6 g (6.0 mmol) **3** [2] 0.8 g (43%) **7** als rote Nadeln, $\text{Fp} = 135^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 10. März,
ergänzt am 18. April 1986 [Z 1697]

[1] **1**, $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{PPh}_3^{\text{O}}\text{Cl}^{\text{O}}$; R. Appel, F. Knoll, H. D. Wihler, *Angew. Chem.* 89 (1977) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 402; **1**, $\text{R}^1 = \text{NMe}_2$, $\text{R}^2 = \text{H}$; J. Svava, E. Fluck, H. Riffel, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1258; **1**, $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{PO}(\text{NPr}_2)_2$ u. a.; H. Keller, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1903.

[2] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16.

[3] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1141; S. J. Al-Resayes, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *ibid.* 1984, 1080.

[4] Übersicht: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 924.

[5] K. Jonas, E. Defense, D. Habermann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 716.

[6] K. Jonas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 295.

[7] **5:** ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$): $\delta = 0.91$ (s, 18 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.92 (s, 5 H; C_5H_5); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, -50°C): $\delta = 31.21$ ($J(\text{H},\text{C}) = 125$ Hz, $J(\text{P},\text{C}) = 4.1$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.33 ($J(\text{P},\text{C}) = 7.1$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 81.53 ($J(\text{H},\text{C}) = 177$ Hz; C_5H_5), 107.55 ($J(\text{P},\text{C}) = 54.4$ Hz, C-2,4). **- 6:** ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$): $\delta = 1.01$ (s, 18 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.06, 2.67 (jeweils m, jeweils 2 H; C_2H_4), 4.62, 4.84 (jeweils s, jeweils 5 H; C_5H_5); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, -50°C): $\delta = 26.81$ ($J(\text{H},\text{C}) = 154$ Hz; C_2H_4), 30.81 ($J(\text{H},\text{C}) = 126$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.75 ($J(\text{P},\text{C}) = 3.7$ und 7.1 Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 80.31 ($J(\text{H},\text{C}) = 177$ Hz; $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Co}(\eta)$), 82.35 ($J(\text{H},\text{C}) = 177$ Hz, $J(\text{P},\text{C}) = 2.4$ Hz; $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Co}(\sigma)$), 102.82 ($J(\text{P},\text{C}) = 58.7$ und 19.6 Hz; C-2,4). **- 7:** ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$): $\delta = 1.15$ (s, 18 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.04, 2.81 (jeweils m, jeweils 4 H; C_2H_4), 4.48 (s, 5 H; C_5H_5), 4.57 (s, 10 H; C_5H_5); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, -30°C): $\delta = 27.08$ ($J(\text{H},\text{C}) = 154$ Hz; C_2H_4), 30.65 ($J(\text{H},\text{C}) = 126$ Hz, $J(\text{P},\text{C}) = 5.0$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.02 ($J(\text{P},\text{C}) = 4.2$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 80.26 ($J(\text{H},\text{C}) = 176$ Hz; $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Co}(\eta)$), 82.67 ($J(\text{H},\text{C}) = 174$ Hz; $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Co}(\sigma)$), 99.38 ($J(\text{P},\text{C}) = 22.1$ Hz; C-2,4).

[8] D. A. Redfield, V. H. Nelson, L. W. Cary, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 10 (1974) 727; P. W. Jolly, R. Mynott, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 257.

[9] W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 306 (1986) 39.

[10] Die Struktur von **5** konnte durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden. Danach ist das 1,3-Diphosphacyclobutadien nahezu planar und die PC-Abstände sind alle gleich [11].

[11] C. Krüger, Y.-H. Tsay (Mülheim a. d. Ruhr), persönliche Mitteilung.

[12] Anmerkung der Redaktion: Vor wenigen Wochen wurde über Synthese und Charakterisierung von **5** auch andernorts berichtet: P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737.

Synthese und Eigenschaften von 1,3,5,7-Tetra-tert-butyl-s-indacen**

Von Klaus Hafner*, Bernd Stowasser,
Hans-Peter Krimmer, Stefanie Fischer, Michael C. Böhm
und Hans Jörg Lindner

Ergebnisse quantenchemischer Berechnungen (MINDO/3-Methode) lassen bei s-Indacen **1**^[1] – einem durch

[*] Prof. Dr. K. Hafner, Dipl.-Ing. B. Stowasser, Dr. H.-P. Krimmer, S. Fischer, Dr. M. C. Böhm, Prof. Dr. H. J. Lindner
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung, Darmstadt, gefördert.