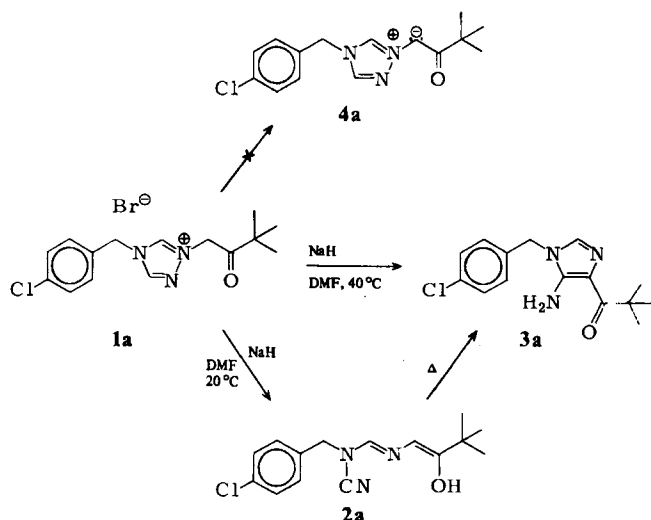
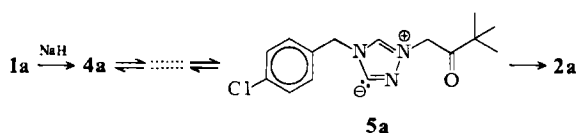


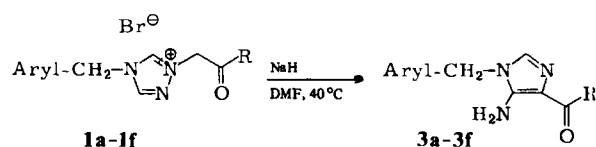
zu einem überraschenden Ergebnis: Statt der erwarteten Reaktion beobachtete man bei 40°C die Umlagerung von **1a** zum 5-Amino-1-*p*-chlorbenzyl-4-pivaloylimidazol **3a** in 25% Ausbeute.



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)

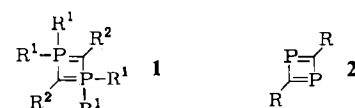
Eingegangen am 10. März,
veränderte Fassung am 10. April 1986 [Z 1698]

- [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

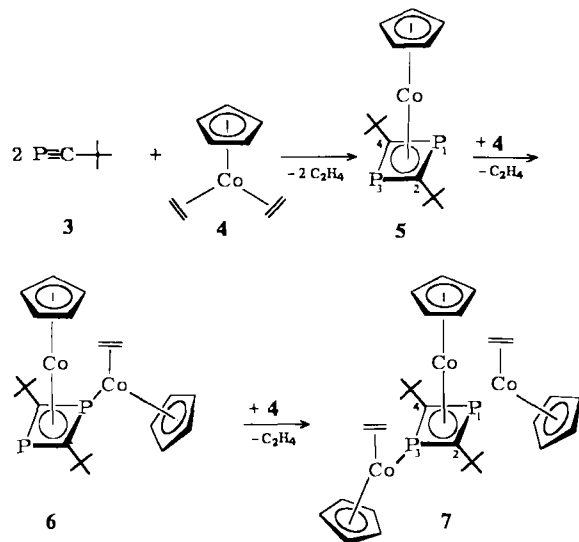


[*] Priv.-Doz. Dr. P. Binger, Dipl.-Chem. R. Milczarek, Dr. R. Mynott
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr
Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. W. Rösch
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] 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.

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 λ³-1,3-Diphosphet-Struktureinheit. 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 ³¹P-NMR- (5: δ = 38.1; 7: δ = 85.9) und ¹³C-NMR-Spektren (5: δ = 107.55, t, $J(P,C)$ = 54.4 Hz; 7: δ = 99.38, t, $J(P,C)$ = 22.1 Hz). Dagegen treten im ³¹P-NMR-Spektrum von 6 zwei Signale auf (δ = 134.9, -32.0), wobei das bei tieferem Feld etwas verbreitert ist (Halbwertsbreite = 35 Hz, σ -Bindung zu Co). Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheint für C-2/C-4 jedoch nur ein Signal als Doppeldublett [δ = 102.8, $J(P,C)$ = 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 ¹³C-NMR-Spektren von 5 und 7 sind mit einer Diphosphet-Struktur vereinbar, beweisen allerdings die chemische und magnetische Äquivalenz beider Phosphoratomene nicht schlüssig, da auch ein ABX-Spinsystem ($A,B = ^{31}P$, $X = ^{13}C$) mit großer Kopplungskonstante J_{AB} das Aufspaltungsmuster erklären könnte^[8]. (Da nicht beide Phosphoratomene direkt an das ¹³C-Atom gebunden wären, handelt es sich um ein AB-Spinsystem; der Isotopeneffekt und damit die Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta_{AB}$ sind hier allerdings sehr klein.)

Aus Bisethylen(indenyl)cobalt und 3 oder 2-Methylpropylidylphosphan (3, *i*Pr statt *t*Bu)^[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 Rühren (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, F_p = 54°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, F_p = 125°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, F_p = 135°C (Zers.).

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

- [1] 1, $R^1 = Ph$, $R^2 = PPh_2Cl$: R. Appel, F. Knoll, H. D. Wihler, *Angew. Chem.* 89 (1977) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 402; 1, $R^1 = NMe_2$, $R^2 = H$: J. Svava, E. Fluck, H. Riffel, *Z. Naturforsch. B40* (1985) 1258; 1, $R^1 = Ph$, $R^2 = PO(NiPr_2)_2$ u. a.: H. Keller, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1903.
- [2] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B36* (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, [D₈]Toluol): δ = 0.91 (s, 18 H; C(CH₃)₃), 4.92 (s, 5 H; C₅H₅); ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]Toluol, -50°C): δ = 31.21 ($J(H,C)$ = 125 Hz, $J(P,C)$ = 4.1 Hz; C(CH₃)₃), 34.33 ($J(P,C)$ = 7.1 Hz; C(CH₃)₃), 81.53 ($J(H,C)$ = 177 Hz; C₅H₅), 107.55 ($J(P,C)$ = 54.4 Hz, C-2,4). - 6: ¹H-NMR (400 MHz, [D₈]Toluol): δ = 1.01 (s, 18 H; C(CH₃)₃), 2.06, 2.67 (jeweils m, jeweils 2 H; C₂H₄), 4.62, 4.84 (jeweils s, jeweils 5 H; C₅H₅); ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]Toluol, -50°C): δ = 26.81 ($J(H,C)$ = 154 Hz; C₂H₄), 30.81 ($J(H,C)$ = 126 Hz; C(CH₃)₃), 32.75 ($J(P,C)$ = 3.7 und 7.1 Hz; C(CH₃)₃), 80.31 ($J(H,C)$ = 177 Hz; η -C₅H₅-Co(η)), 82.35 ($J(H,C)$ = 177 Hz, $J(P,C)$ = 2.4 Hz; η -C₅H₅-Co(σ)), 102.82 ($J(P,C)$ = 58.7 und 19.6 Hz; C-2,4). - 7: ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]Toluol): δ = 1.15 (s, 18 H; C(CH₃)₃), 2.04, 2.81 (jeweils m, jeweils 4 H; C₂H₄), 4.48 (s, 5 H; C₅H₅), 4.57 (s, 10 H; C₅H₅); ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]Toluol, -30°C): δ = 27.08 ($J(H,C)$ = 154 Hz; C₂H₄), 30.65 ($J(H,C)$ = 126 Hz, $J(P,C)$ = 5.0 Hz; C(CH₃)₃), 33.02 ($J(P,C)$ = 4.2 Hz; C(CH₃)₃), 80.26 ($J(H,C)$ = 176 Hz; η -C₅H₅-Co(η)), 82.67 ($J(H,C)$ = 174 Hz; η -C₅H₅-Co(σ)), 99.38 ($J(P,C)$ = 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 (MIN-DO/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.