

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

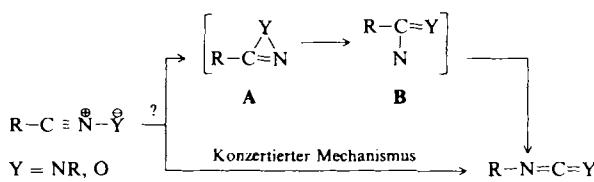
### Nachweis einer Nitrilimin-Imidoynitren-Umlagerung: Röntgenstrukturanalyse eines ungewöhnlichen Nitren-Komplexes

Von Michel Granier, Antonine Baceiredo,

Hansjörg Grützmacher, Hans Pritzkow und Guy Bertrand\*

Professor Rolf Huisgen zum 70. Geburtstag gewidmet

Wegen seiner potentiell zugänglichen Isomere ist Diazo-methan einzigartig unter den kleinen Molekülen<sup>[1]</sup>. Normalerweise denkt man dabei an die sechs Isomere Cyanamid, Diazirin, Carbodiimid, Isocyanamid, Nitrilimin und Isodiazirin. Nach theoretischen Berechnungen<sup>[2]</sup> ist Cyanamid das stabilste Isomer, und die weniger stabilen Isomere Nitrilimin<sup>[3]</sup> und Isodiazirin sind 84.8 bzw. 99.0 kcal mol<sup>-1</sup> energiereicher. Die meisten der Isomere lassen sich ineinander umwandeln. Die Nitrilimin-Carbodiimid-Umlagerung konnte nur bei hohen Temperaturen (> 500 °C)<sup>[4a]</sup> oder photochemisch in der Matrix nachgewiesen werden<sup>[4b]</sup>. Sie ist besonders interessant, da sie isoelektronisch zur Nitriloxid-Isocyanat-Umlagerung<sup>[5]</sup> und mit der Wolff-artigen Umlagerung von Imidoylaziden (oder Acylaziden)<sup>[6]</sup> verwandt ist. Werden Nitrilimine als Nitrene beschrieben, entspricht diese Umlagerung auch der von Acylcarbenen zu Ketenen<sup>[7]</sup>. Ungeklärt ist die Frage, ob diese Prozesse konzertiert ablaufen oder ob Isodiazirine (oder Oxazirene) **A** und Imidoynitrene (oder Acylnitrene) **B** als Zwischenprodukte auftreten.



Nach theoretischen Untersuchungen werden bei der Umlagerung von RCNO zu RNCO Strukturen durchlaufen, die als Oxazirene und (Singulett-)Acylnitrene beschrieben werden können; diese sind jedoch keine echten Intermediate und sollten nicht zu beobachten sein<sup>[8]</sup>. Wentrup et al. schlossen aufgrund der Produkte, die durch Pyrolyse verschiedener Nitrilimin-Vorläufer bei 500 bis 960 °C erhalten wurden, auf Nitrilimin-Imidoynitren-Umlagerungen über Isodiazirin-Zwischenstufen<sup>[4a]</sup>. Wir berichten nun über den direkten

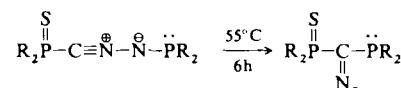
[\*] Dr. G. Bertrand, M. Granier, Dr. A. Baceiredo

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS  
205, Route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)

Dr. H. Grützmacher, Dr. H. Pritzkow  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

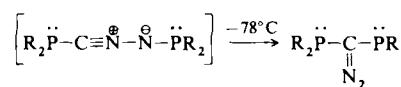
Nachweis der Nitrilimin-Imidoynitren-Umlagerung und die Röntgenstrukturanalyse einer *N*-Oxoniumverbindung.

Wir haben gezeigt, daß das *N*-Phosphanyl-C-thiophosphoranylnitrilimin **1a** bei Raumtemperatur stabil ist (Fp = 100 °C) und erst nach sechsständigem Erhitzen auf 55 °C in Lösung in das isomere Diazoderivat **2a** umlagert. Dagegen ist das *C,N*-Diphosphanyl-nitrilimin **1b** nicht einmal bei -78 °C spektroskopisch nachzuweisen<sup>[9]</sup>.



**1a**

**2a**

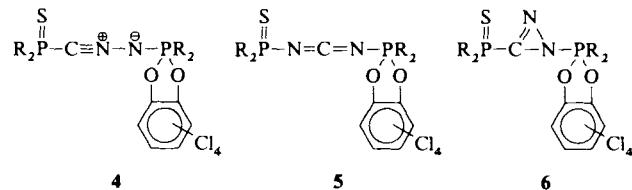


**1b**

**2b**

R = NiPr<sub>2</sub>

Hieraus folgt, daß die Hybridisierung des Phosphoratoms von vorrangiger Bedeutung für die Stabilität des Nitrilims ist. Die Reaktion von Phosphanen mit *o*-Chinonen zu pentavalenten Phosphoranen ist gut bekannt. Wir beschlossen daher, die Umsetzung des Nitrilimins **1a** mit Tetrachlor-*o*-benzochinon (TCBQ) zu untersuchen. Die Reaktion verläuft einheitlich zu **3**, das nach der Aufarbeitung in Form farbloser Kristalle erhalten wird. Ein Dublett von Quintetts bei  $\delta = -24.1$  ( $J_{\text{PP}} = 2.6$ ,  $J_{\text{PH}} = 16.0$  Hz) im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum liegt im erwarteten Bereich für ein  $\sigma^5\lambda^5$ -Phosphoratom, das zwei Diisopropylamino-Gruppen und den Chinon-Rest trägt; ein weiteres Signal bei  $\delta = 56.5$  (d,  $J_{\text{PP}} = 2.6$ ,  $J_{\text{PH}} = 21.9$  Hz) ist typisch für das  $\sigma^4\lambda^5$ -Phosphoratom einer Bis(diisopropylamino)thiophosphoranyl-Gruppe. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum wird ein Signal bei  $\delta = 154.3$  (dd,  $J_{\text{PC}} = 183.3$ , 6.1 Hz) gefunden<sup>[10]</sup>. Das Fehlen von Absorptionen im IR-Spektrum bei 2000 cm<sup>-1</sup> erlaubt den Ausschluß eines Nitrilims **4** oder Carbodiimids **5** als mögliche Produkte, und das Massenspektrum (EI: *m/z* 778) zeigt, daß keine Stickstoff-Eliminierung stattgefunden hat. Somit muß **3** isomer zu **4** und **5** sein. Die spektroskopischen Daten ließen auf das Isodiazirin **6** als Produkt schließen.



R = NiPr<sub>2</sub>

Die überraschend hohe thermische Stabilität (Fp > 300 °C ohne Zersetzung) und das Fehlen chemischer Reaktivität (keine Reaktion in siedendem Methanol) machte eine Röntgenstrukturanalyse für eine eindeutige strukturelle Charakterisierung von **3** nötig (Abb. 1)<sup>[11]</sup>. Überraschend ist das Vorliegen eines dreifach planar koordinierten Sauerstoffatoms, das an den Arylring von TCBQ (O2-C7 1.378(5) Å), an das Phosphoratom P1 (O2-P1 = 1.729(3) Å)

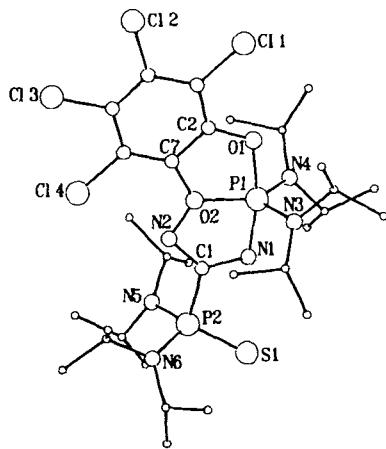
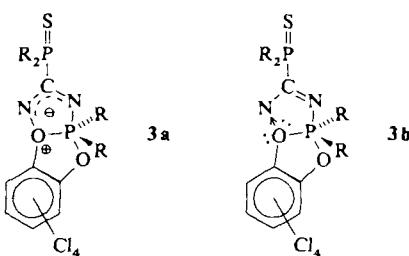


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall: Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-N1 1.743(3), P1-O1 1.741(3), P1-O2 1.729(3), P1-N3 1.657(3), P1-N4 1.658(3), C1-N1 1.332(4), C1-N2 1.290(5), C1-P2 1.854(4), N2-O2 1.394(4), O1-C2 1.349(4), O2-C7 1.378(5), C2-C7 1.387(6); O1-P1-N1 167.7(1), O2-P1-N1 82.9(1), O2-P1-O1 85.0(1), N3-P1-N1 92.8(1), N3-P1-O1 95.3(1), N3-P1-O2 123.3(1), N4-P1-N1 94.9(1), N4-P1-O1 90.8(1), N4-P1-O2 125.8(1), N4-P1-N3 110.9(1), N2-C1-N1 118.3(3), P2-C1-N1 119.2(2), P2-C1-N2 122.4(2), C1-N1-P1 114.0(2), O2-N2-C1 105.4(2), C2-O1-P1 115.2(2), N2-O2-P1 118.9(2), C7-O2-P1 117.8(2), C7-O2-N2 123.3(2).

und an das Stickstoffatom N2 (O2-N2 = 1.394(4) Å) gebunden ist. Das Kohlenstoffatom C1 ist ebenfalls planar umgeben, die Abstände C1-N1 und C1-N2 (1.332(4) bzw. 1.290(5) Å) liegen zwischen denen einer C-N-Einfach- und einer C-N-Doppelbindung. P1 ist das Zentrum einer leicht verzerrten trigonalen Bipyramide mit üblichen P-O- und P-N-Bindungslängen. Die P1-O1-C2-C7-O2- und P1-O2-N2-C1-N1-Fragmente sind nahezu planar (maximale Abweichung von den besten Ebenen  $\pm 0.055$  bzw.  $\pm 0.043$  Å). Daher läßt sich **3** am besten als **3a**, aber auch als (durch eine Donor-Acceptor-Wechselwirkung mit einem Sauerstoffatom stabilisiertes) Imidoylnitren **3b** beschreiben. Die Stabilisierung von Nitrenen durch Koordination an Stickstoff-Donoren ist gut bekannt<sup>[12]</sup>, für Sauerstoff-Donoren wurde sie bisher jedoch nur postuliert<sup>[13]</sup>.



Bei der Umsetzung von **1a** mit TCBQ wird bei  $-50^{\circ}\text{C}$  NMR-spektroskopisch ein Intermediat beobachtet, das sich bei  $-45^{\circ}\text{C}$  in **3** umlagert. Die Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 58.5$  und 2.6,  $J_{\text{pp}} = 13.0$  Hz), die im Einklang mit einem  $\sigma^4\lambda^5$ - und einem  $\sigma^5\lambda^5$ -konfigurierten Phosphoratom sind, und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 151.1$ , dd,  $J_{\text{pc}} = 191.6$ , 24.4 Hz) deuten auf das Isodiazirin **6** hin<sup>[14]</sup>, dies soll durch weitere Untersuchungen zweifelsfrei belegt werden.

Somit reagiert das Nitrilimin **1a** mit TCBQ vermutlich zunächst zum Nitrilimin **4**, welches sich in das Imidoylnitren **3**, möglicherweise über ein spektroskopisch beobachtbares Isodiazirin **6**, umlagert.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Operationen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Eine Lösung von Tetrachlor-*o*-benzochinon (0.15 g, 0.61 mmol) in Chloroform (1.5 mL) wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung des Nitrilimins **1a** (0.3 g,

0.56 mmol) in Chloroform (1.5 mL) getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur kristallisierte **3** (0.37 g, 84%) langsam aus.

Eingegangen am 9. Februar 1990 [Z 3788]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**, 113533-22-5; **3**, 127104-08-9; **3** ·  $\text{CHCl}_3$ , 127104-09-0; *o*-TCBQ, 2435-53-2.

- [1] a) J. B. Moffat in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Diazonium and the Diazo groups*, Wiley, London 1977; b) B. T. Hart, *Aust. J. Chem.* 26 (1973) 461.
- [2] J. B. Moffat, *J. Mol. Struct.* 52 (1979) 275.
- [3] Zusammenfassungen über Nitrilimine: a) R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75 (1963) 604, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 565, 742; b) P. Caramella, P. Grünanger in A. Padwa (Hrsg.): *1,3 Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley Interscience, New York 1984.
- [4] a) S. Fischer, C. Wentrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 502; b) N. H. Toubro, A. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2093.
- [5] C. Wentrup, *Adv. Heterocycl. Chem.* 28 (1981) 231.
- [6] a) W. Lwowski in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Azido Group*, Wiley, London 1971; b) T. L. Gilchrist, C. J. Moody, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1979, 1871.
- [7] M. Regitz, G. Maas: *Diazo Compounds, Properties and Synthesis*, Academic Press, London 1986.
- [8] a) D. Poppinger, L. Radom, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7806; b) D. Poppinger, L. Radom, *ibid.* 100 (1978) 3674.
- [9] a) G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2663; b) M. Granier, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1350.
- [10] Ausgewählte spektroskopische Daten: **3**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.12$  (d,  $J(\text{HH}) = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 (d,  $J(\text{HH}) = 6.8$  Hz, 12H;  $\text{CH}_3$ ), 1.37 (d,  $J(\text{HH}) = 6.8$  Hz, 12H;  $\text{CH}_3$ ), 3.68 (sept d,  $J(\text{HH}) = 6.8$ ,  $J(\text{PH}) = 21.9$  Hz, 4H;  $\text{CH}$ ), 4.00 (sept d,  $J(\text{HH}) = 6.7$ ,  $J(\text{PH}) = 16.0$  Hz, 4H;  $\text{CH}$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.60$ , 22.64, 22.85, 22.87, 23.67, 23.72, 23.79, 23.86 (s;  $\text{CH}_3$ ), 46.86 (d,  $J(\text{PC}) = 4.9$  Hz;  $\text{CH}$ ), 47.31 (d,  $J(\text{PC}) = 6.4$  Hz;  $\text{CH}$ ), 113.79 (d,  $J(\text{PC}) = 5.4$  Hz;  $\text{OCC}$ ), 113.96 (s;  $\text{OCC}$ ), 123.23 (s;  $\text{OCCC}$ ), 123.92 (s;  $\text{OCCC}$ ), 126.07 (d,  $J(\text{PC}) = 32.79$  Hz;  $\text{OC}$ ), 140.36 (s;  $\text{OC}$ ), 154.30 (dd,  $J(\text{PC}) = 183.3$ , 6.1 Hz;  $\text{C}=\text{N}$ ). - **7**:  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 218 K):  $\delta = 23.61$  (m;  $\text{CH}_3$ ), 47.37 (m;  $\text{CH}$ ), 125.22 (d,  $J(\text{PC}) = 6.0$  Hz;  $\text{OCC}$ ), 126.48, 126.97, 128.13 (s;  $\text{OCC}$ ,  $\text{OCCC}$ ), 138.07 (d,  $J(\text{PC}) = 5.1$  Hz;  $\text{OC}$ ), 147.49 (d,  $J(\text{PC}) = 3.4$  Hz;  $\text{OC}$ ), 151.06 (dd,  $J(\text{PC}) = 191.6$ , 24.4 Hz;  $\text{C}=\text{N}$ ).
- [11] Strukturdaten für **3**:  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{S} \cdot \text{CHCl}_3$ , monoklin,  $a = 13.376(11)$ ,  $b = 13.811(12)$ ,  $c = 24.179(18)$  Å,  $\beta = 98.86(6)$ °,  $V = 4413.5$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ , 8130 unabhängige Reflexe, davon 4282 „beobachtete“ mit  $I > 2\sigma(I)$  (Vierkreisdiffraktometer, Mo $\text{K}_{\alpha}$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\omega$ -Scan,  $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$ , empirische Absorptionskorrektur).  $R = 0.060$ ;  $R_w = 0.074$  (alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, das stark fehlgeordnete  $\text{CHCl}_3$  als zwei starre  $\text{CCl}_3$ -Gruppen, H-Atome in berechneten Lagen, Methylgruppen als starre Gruppen mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor für die H-Atome verfeinert). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54569, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] P. A. S. Smith in E. F. V. Scriven (Hrsg.): *Azides and Nitrenes*, Academic Press, London 1984.
- [13] L. Horner, A. Christmann, A. Gross, *Chem. Ber.* 96 (1963) 399.
- [14] Die Synthese und Struktur eines einem Isodiazirin entsprechenden Phosphor-Derivates wurde kürzlich mitgeteilt: E. Niecke, R. Streubel, M. Neger, D. Stalke, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1673.

#### Ein erster Schritt in Richtung auf die Phosphor-Analoga von Polythiophenen

Von *Marc-Olivier Bevierre, François Mercier, Louis Ricard und François Mathey\**

Die elektrische Leitfähigkeit von Polythiophenen war in den letzten Jahren Gegenstand umfangreicher Untersuchungen<sup>[1]</sup>. Unlängst wurde gezeigt, daß eine hohe Ladungsträ-

[\*] Prof. Dr. F. Mathey, Dr. M.-O. Bevierre, Dr. F. Mercier, Dr. L. Ricard  
Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition  
DCPH, CNRS-Ecole Polytechnique  
F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)