

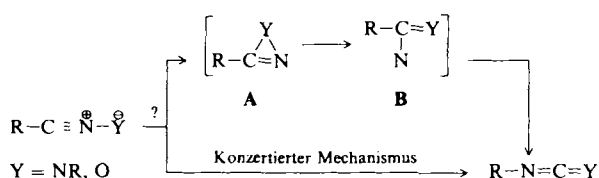
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

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

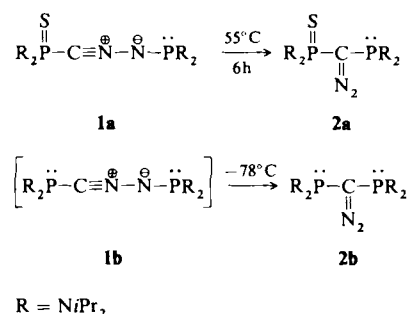
Wegen seiner potentiell zugänglichen Isomere ist Diazomethan einzigartig unter den kleinen Molekülen^[1]. Normalerweise denkt man dabei an die sechs Isomere Cyanamid, Diazirin, Carbodiimid, Isocyanamid, Nitrilimin und Isodiazirin. Nach theoretischen Berechnungen^[2] ist Cyanamid das stabilste Isomer,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



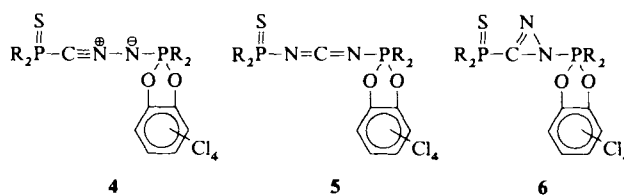
Nach theoretischen Untersuchungen werden bei der Umlagerung von RCNO zu RNCO Strukturen durchlaufen, die als Oxazirene und (Singulett-)Acylnitren beschrieben werden können; diese sind jedoch keine echten Intermediate und sollten nicht zu beobachten sein^[8]. Wentrup et al. schlossen aufgrund der Produkte,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

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 sechsstündigem Erhitzen auf 55 °C in Lösung in das isomere Diazoderivat **2a** umlagert. Dagegen ist das *C,N*-Diphosphanylnitrilimin **1b** nicht einmal bei -78 °C spektroskopisch nachzuweisen^[9].



Hieraus folgt, daß die Hybridisierung des Phosphoratoms von vorrangiger Bedeutung für die Stabilität des Nitrilimins ist. Die Reaktion von Phosphanen mit *o*-Chinonen zu penta-valenten 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 $\delta = -24.1$ ($J_{PP} = 2.6$, $J_{PH} = 16.0$ Hz) im ³¹P-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 quint, $J_{PP} = 2.6$, $J_{PH} = 21.9$ Hz) ist typisch für das $\sigma^4\lambda^5$ -Phosphoratom einer Bis(diisopropylamino)thiophosphoranyl-Gruppe. Im ¹³C-NMR-Spektrum wird ein Signal bei $\delta = 154.3$ (dd, $J_{PC} = 183.3$, 6.1 Hz) gefunden^[10]. Das Fehlen von Absorptionen im IR-Spektrum bei 2000 cm⁻¹ erlaubt den Ausschluß eines Nitrilimins **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.



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)^[11]. 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)

[*] 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

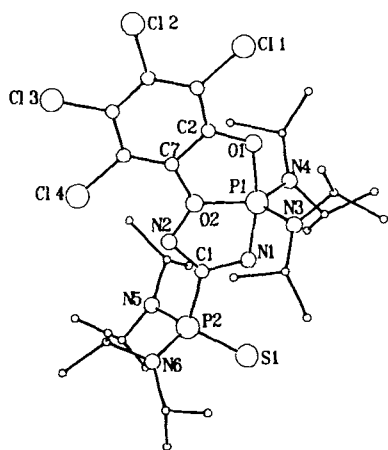
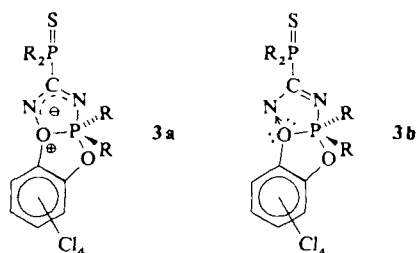


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall: Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-N1 1.743(3), P1-O1 1.741(3), P1-O2 1.729(3), P1-N3 1.657(3), P1-N4 1.658(3), C1-N1 1.332(4), C1-N2 1.290(5), C1-P2 1.854(4), N2-O2 1.394(4), O1-C2 1.349(4), O2-C7 1.378(5), C2-C7 1.387(6); O1-P1-N1 167.7(1), O2-P1-N1 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-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 ± 0.055 bzw. ± 0.043 Å). Daher läßt sich **3** am besten als **3a**, aber auch als (durch eine Donor-Acceptor-Wechselwirkung mit einem Sauerstoffatom stabilisiertes) Imidoynitren **3b** beschreiben. Die Stabilisierung von Nitrinen durch Koordination an Stickstoff-Donoren ist gut bekannt^[12], für Sauerstoff-Donoren wurde sie bisher jedoch nur postuliert^[13].



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

Somit reagiert das Nitrilimin **1a** mit TCBQ vermutlich zunächst zum Nitrilimin **4**, welches sich in das Imidoynitren **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°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** · CHCl₃, 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**: ^1H -NMR (CDCl₃): $\delta = 1.12$ (d, $J(\text{HH}) = 6.7$ Hz, 24 H; CH₃), 1.32 (d, $J(\text{HH}) = 6.8$ Hz, 12 H; CH₃), 1.37 (d, $J(\text{HH}) = 6.8$ Hz, 12 H; CH₃), 3.68 (sept d, $J(\text{HH}) = 6.8$, $J(\text{PH}) = 21.9$ Hz, 4 H; CH), 4.00 (sept d, $J(\text{HH}) = 6.7$, $J(\text{PH}) = 16.0$ Hz, 4 H; CH); ^{13}C -NMR (CDCl₃): $\delta = 22.60$, 22.64, 22.85, 22.87, 23.67, 23.72, 23.79, 23.86 (s; CH₃), 46.86 (d, $J(\text{PC}) = 4.9$ Hz; CH), 47.31 (d, $J(\text{PC}) = 6.4$ Hz; CH), 113.79 (d, $J(\text{PC}) = 5.4$ Hz; OCC), 113.96 (s; OCC), 123.23 (s; OCC), 123.92 (s; OCC), 126.07 (d, $J(\text{PC}) = 32.79$ Hz; OC), 140.36 (s; OC), 154.30 (dd, $J(\text{PC}) = 183.3$, 6.1 Hz; C=N). $^{-7}$: ^{13}C -NMR (CDCl₃, 218 K): $\delta = 23.61$ (m; CH₃), 47.37 (m; CH), 125.22 (d, $J(\text{PC}) = 6.0$ Hz; OCC), 126.48, 126.97, 128.13 (s; OCC, OCC), 138.07 (d, $J(\text{PC}) = 5.1$ Hz; OC), 147.49 (d, $J(\text{PC}) = 3.4$ Hz; OC), 151.06 (dd, $J(\text{PC}) = 191.6$, 24.4 Hz; C=N).
- [11] Strukturdaten für **3**: C₃₁H₃₆Cl₄N₆O₂P₂S · CHCl₃, monoklin, $a \approx 13.376(11)$, $b \approx 13.811(12)$, $c \approx 24.179(18)$ Å, $\beta = 98.88(6)^\circ$, $V \approx 4413.5$ Å³, Raumgruppe P2₁/n, $Z = 4$, 8130 unabhängige Reflexe, davon 4282 „beobachtete“ mit $I > 2\sigma(I)$ (Vierkreisdiffraktometer, MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -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 CHCl₃ als zwei starre CCl₃-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 dem Isodiazirin entsprechenden Phosphor-Derivates wurde kürzlich mitgeteilt: E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, 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^[1]. 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)