

(50.3 MHz, $[\text{D}_3]$ Acetonitril, 25 °C): δ = 160.67, 160.34, 157.36, 155.99, 151.41, 151.07, 143.84, 143.02, 140.65, 140.04, 139.58, 138.03, 128.12, 127.37, 126.97, 126.12, 125.82, 125.02, 124.21, 123.78, 121.41, 121.12, 66.71, 63.87, 63.09, 28.18. MS (FAB⁺ in mNBA as Matrix): m/z 2493.1 (M^{+} - CF_3SO_3 , erwartetes Isotopenmuster), 2344.1 (M^{+} - $2\text{CF}_3\text{SO}_3$), 2195.1 (M^{+} - $3\text{CF}_3\text{SO}_3$), 1171.0 (M^{+} - $2\text{CF}_3\text{SO}_3$), 1024.4 (M^{+} - $2 - 2\text{Ag} - 4\text{CF}_3\text{SO}_3$); MS (ES⁺ in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ 1/1): m/z 1171.9 (2(2) + 4Ag + $2\text{CF}_3\text{SO}_3$), 511.1 (2(2) + 4Ag), 707.2 ((2) - phen + Ag), 407.0 (2(2) - 2phen + 4Ag); korrekte C,H,N-Analyse für $[\text{C}_{104}\text{H}_{84}\text{N}_{20}\text{Ag}_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ (M_r = 2641.62).

Eingegangen am 28. Januar 1993 [Z 5836]

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304–1319, zit. Lit.
- [2] J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153–180.
- [3] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565–2569; J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1121–1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1095–1097.
- [4] A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1530–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1490–1492; C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. Quattropani, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7440–7451.
- [5] M.-T. Youinou, R. Ziessl, J.-M. Lehn, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2144–2148.
- [6] S. Rütimann, C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4230–4237.
- [7] G. R. Newkome, K. J. Theriot, V. K. Gupta, F. R. Fronczek, G. R. Naker, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1766–1769.
- [8] G. R. Newkome, S. Pappalardo, V. K. Gupta, F. R. Fronczek, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4848–4851, zit. Lit.
- [9] B. J. Hathaway, D. G. Holah, J. D. Polslethwaite, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3215–3218.
- [10] M.-T. Youinou, J. A. Osborn, J.-P. Collin, P. Lagrange, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 453–461.
- [11] A. Pfeil, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 838–840.
- [12] Röntgenstrukturanalyse von **4** als Perchlorat ($\text{C}_{104}\text{H}_{84}\text{N}_{20}\text{O}_6\text{Cl}_4\text{Cu}_4$, M = 2265.9; tiefrote Kristalle (0.150 × 0.150 × 0.120 mm³); monoklin, Raumgruppe $C2/c$ mit a = 28.627(8), b = 13.222(4), c = 28.097(8) Å, β = 91.96(2)°, V = 10629.7 Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ver.}}$ = 1.416 g cm⁻³, $F(000)$ = 4640, μ = 24.19 cm⁻¹. Ein für die Strukturanalyse geeigneter Kristall wurde in einem gekühlten Schälchen aussortiert und unmittelbar nach der Entnahme aus der Mutterlauge montiert. Auf einem Philips-PW1100/16-Diffraktometer wurden bei -100 °C unter Verwendung von Ni-gefilterter $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, λ = 1.5418 Å ($\theta/2\theta$ -Scan, $6^\circ < 2\theta < 102^\circ$) 6172 Intensitäten aufgenommen. Die systematischen Auslösungen sowie E-Statistik und N2-Test deuteten auf die Raumgruppe $C2/c$ hin. Die erfolgreiche Lösung der Struktur und die Verfeinerung bestätigten die Raumgruppe. Die Struktur wurde durch Kombination von Patterson-, Differenz-Fourier- und Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) gelöst. R = 0.0696, R_w = 0.0930 für 3266 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ und 677 Variable. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [13] M.-T. Youinou, N. Rahmouni, J. Fischer, J. A. Osborn, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 771–773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 733–735.
- [14] a) R. G. Vranka, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4270–4271; b) A. M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio, A. Camus, N. Marsich, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1126–1128, zit. Lit.

Elektronentransferkatalysierte Diels-Alder-Reaktionen mit 2-Vinylindolen **

Von Olaf Wiest und Eberhard Steckhan*

Elektronentransfer (ET) ist eine der wichtigsten Elementarreaktionen in der Chemie^[1]. Die mechanistisch-theoretische Untersuchung von ET-Reaktionen erlebte in den letzten 15 Jahren eine stürmische Renaissance, die zuletzt zur Verleihung des Chemie-Nobel-Preises 1992 an R. Marcus

[*] Prof. Dr. E. Steckhan, Dipl.-Chem. O. Wiest

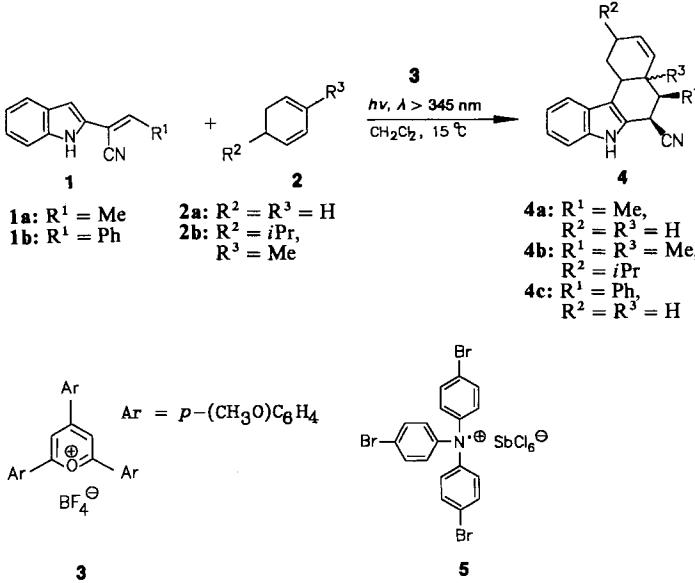
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ste 227/14-2), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. Herrn Prof. Dr. G. P. Kreishman, University of Cincinnati, USA, danken wir für die Aufnahme von NMR-Spektren.

führte. Reaktionen, die mit Neutralmolekülen nicht oder zu langsam ablaufen, lassen sich in bestimmten Fällen durch Einbau eines Elektronentransfer-Schritts durchführen. So können [4 + 2]-Cycloadditionen zweier elektronenreicher Edukte durch Überführung eines Reaktionspartners in das Radikalkation initiiert werden. Nach der Cycloaddition auf der Stufe des Radikalkations schließt ein Rückelektronentransfer die Reaktionssequenz ab. Die Reaktionen werden also durch Elektronentransfer im Sinne einer Redoxumpolung katalysiert. Das Synthesepotential solcher Reaktionen wurde aber erst in den letzten Jahren systematisch erforscht^[2].

Auf die Bedeutung von 2-Vinylindolen als Bausteine für die Synthese von Indolalkaloiden ist bereits mehrfach hingewiesen worden^[3]. Verbindungen des Typs **1** sind nach einem von S. Blechert et al. entwickelten Verfahren leicht und in großer Variationsbreite zugänglich. Ihre Verwendung als 4π-Elektronen-Komponente in Diels-Alder-Reaktionen ist jedoch nur mit sehr elektronenarmen Dienophilen unter teilweise drastischen Bedingungen möglich^[4]. Uns gelangen nun erstmals elektronentransferkatalysierte Diels-Alder-Reaktionen von **1** mit elektronenreichen Dienophilen in guten bis zufriedenstellenden Ausbeuten und unter milden Bedingungen.

Ausgehend von unseren Untersuchungen über photoelektronentransfer(PET)-katalysierte Cycloadditionen an Indol^[5] wollten wir klären, ob Verbindungen des Typs **1** als Dien oder als Dienophil reagieren. Hierzu wurde **1a** mit 1,3-Cyclohexadienen **2** unter PET-Bedingungen umgesetzt. Als bereits in katalytischen Mengen effiziente Elektronentransferkatalysatoren haben sich Triarylpyryliumsalze wie **3** bewährt^[2b, 5, 6]. Mit **2a** bildete sich glatt das Cycloaddukt **4a**, d.h. **1a** reagierte als Dien. Bei Verwendung des chiralen Dienophils (*5R*)-**2b** wurde (*R*)-konfiguriertes **4b** als einziges Isomer isoliert. Als Nebenreaktion tritt die bereits



bekannte^[7], ebenfalls PET-katalysierte Dimerisierung der 1,3-Cyclohexadiene auf. Alternativ kann die Reaktion, allerdings mit schlechteren Ausbeuten, durch thermischen Elektronentransfer mit Tris(4-bromphenyl)aminiumhexachloroantimonat **5**^[8] induziert werden. Analog reagierte das Indol **1b** (Tabelle 1).

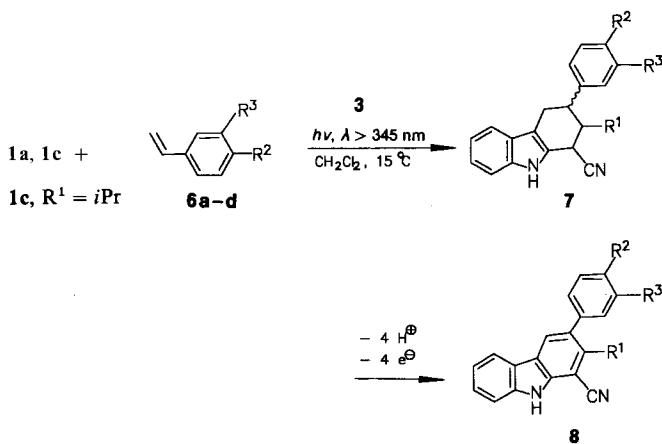
Aus früheren Untersuchungen^[6] ist bekannt, daß die Oxidationspotentiale $E_p(\text{Ox})$ der Edukte nicht mehr als etwa 500 mV differieren dürfen, damit eine Cycloaddition statt-

Tabelle 1. Ergebnisse der ET-katalysierten Diels-Alder-Reaktion von 2-Vinylindolen 1 mit 1,3-Cyclohexadienen 2.

Dien	Dienophil	Produkt	Ausb. [%]	endo/exo-Verhältnis
1a	2a	4a	61	2/1 [a]
1a	2a	4a	8	1.6/1 [a, b]
1a	2b	4b	33	nur endo
1b	2a	4c	35	3.4/1 [a]

[a] Gaschromatographisch am Rohprodukt bestimmt. [b] Reaktion durch thermischen Elektronentransfer mit 10 Mol-% 5 bezogen auf 1.

findet. Aus diesem Grund wurden zur weiteren Untersuchung der Reaktion Styrole 6 als Dienophile gewählt, deren Oxidationspotentiale durch geeignete Substitution in weiten Grenzen ohne größere sterische Einflüsse gewählt werden können.



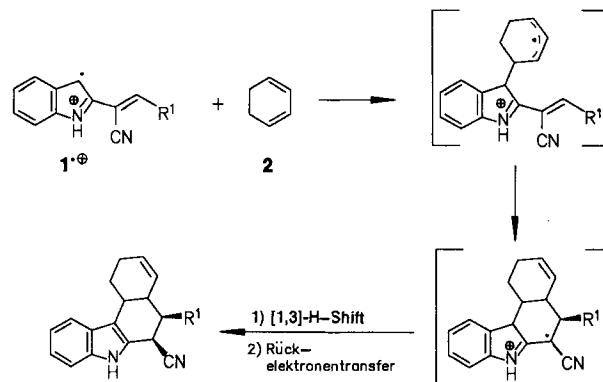
Unter den Reaktionsbedingungen wird das primäre Produkt 7 durch doppelte Dehydrierung^[9] zum Carbazolderivat 8 aromatisiert. Wird die Reaktion unter den Bedingungen des thermischen Elektronentransfers durchgeführt, so erhält man in guten Ausbeuten die endo/exo-Isomere von 7. Aus den Ergebnissen (Tabelle 2) ist ersichtlich, daß die Differenz der Oxidationspotentiale einen bestimmenden Einfluß hat.

Tabelle 2. Ergebnisse der ET-katalysierten Diels-Alder-Reaktion von 2-Vinylindolen 1 mit substituierten Styrolen 6 und Abhängigkeit von der Differenz der Oxidationspotentiale der Edukte.

Dien	Dienophil	R ²	R ³	$\Delta E_p(\text{Ox})$ [V]	Produkt	Ausb. [%]
1a	6a	OMe	H	0.17	8a	34
1a	6a	OMe	H	0.17	7	69 [a]
1a	6b	Me	H	0.55	-	- [b]
1a	6c	Cl	H	0.80	-	-
1c	6d	OMe	OMe	0.23	8b	24

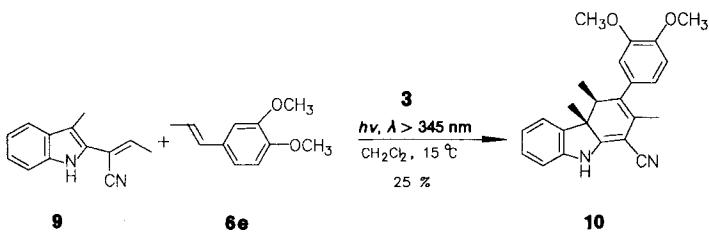
[a] Reaktion durch thermischen Elektronentransfer mit 10 Mol-% 5 bezogen auf 1. [b] Spuren an Produkt im GC/MS nachgewiesen.

Nichtkonjugierte Dienophile wie 1-Methoxycyclohexen konnten trotz eines geeigneten $\text{Ep}(\text{Ox})$ nicht zur Reaktion gebracht werden. Hieraus folgern wir, daß die Stabilisierung als intermediäres Allyl- oder Benzylradikal eine entscheidende Rolle spielt. Dies läßt in Verbindung mit unseren Erfahrungen am Indolsystem^[5, 10] und den ersten Ergebnissen mechanistischer Untersuchungen^[11] den in Schema 1 skizzierten Mechanismus für die Weiterreaktion des durch ET gebildeten distonischen Radikalkations als wahrscheinlich erscheinen.



Schema 1. Vorschlag für einen Mechanismus der ET-katalysierten [4+2]-Cycloadditionsreaktion zwischen 1 und 2.

Die Rearomatisierung des Indolsystems läßt sich als eine thermische $[1_s, 3_s]$ -H-Verschiebung mit anschließendem Rückelektronentransfer verstehen. Diese Umlagerung ist für das Neutralmolekül, nicht jedoch für das Radikalkation symmetrieverboten^[12]. Derartige Verschiebungsreaktionen sind spektroskopisch^[13] und theoretisch^[14] gut untersucht. Wird die $[1,3]$ -H-Verschiebung durch geeignete Substitution des 2-Vinylindolsystems^[15] verhindert (9), bleibt die Doppelbindung nach dem Rückelektronentransfer in der 1,9a-Position des Tetrahydrocarbazol-Intermediats. Unter den Reaktionsbedingungen findet *in situ* eine Dehydrierung statt, so daß man mit 6e als einziges Produkt das hochsubstituierte 4,4a-Dihydrocarbazol 10 erhält^[16].



Die vorgestellte Reaktion eröffnet einen neuen Weg für Diels-Alder-Reaktionen an 2-Vinylindolen, deren genauer Mechanismus und weitergehende Anwendung in der Synthese von Indolalkaloiden derzeit untersucht werden.

Experimentelles

a) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die PET-katalysierten Reaktionen: 0.5 mmol Vinylindol 1, 0.7 mmol Dienophil 2 oder 6 und 0.02 mmol 3 werden in 50 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst und die Lösung in einem Schlenk-Gefäß entgast. Anschließend wird sie unter Argon im Wasserbad (15°C) mit einer 450 W-Xenonlampe ($\lambda > 345 \text{ nm}$) bestrahlt. Das Pyryliumsalz 3 wird nach der Reaktion mit einer kurzen Filtriersäule abgetrennt.

b) Allgemeine Arbeitsvorschrift für den thermischen Elektronentransfer: 0.5 mmol Vinylindol 1 und 0.7 mmol Dienophil 2 oder 6 werden in 50 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst und entgast. Die Lösung wird unter Argon auf 0°C gekühlt und eine Suspension von 0.05 mmol 5 in 10 mL Dichlormethan zugetropft.

Zur Aufarbeitung wird in beiden Fällen das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand durch Chromatographie gereinigt. Die endo/exo-Isomere werden durch HPLC (LiChrospher RP18-5, Wasser/Acetonitril) getrennt. Alle neuen Verbindungen sind spektroskopisch eindeutig charakterisiert. Regio- und Stereochemie wurden mit Hilfe zweidimensionaler NMR-Spektren (COSY, HETCOR, NOESY) aufgeklärt, z.B. für 4b: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.04$ (br, 1 H, H-7a), 7.65 (1 H, d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, H-11), 7.33 (1 H, d, $J = 8 \text{ Hz}$, H-8), 7.18 (1 H, t, $J = 7.8 \text{ Hz}$, H-9), 7.09 (1 H, t, $J = 8 \text{ Hz}$, H-10), 5.71 (1 H, d, $J = 10.8 \text{ Hz}$, H-4), 5.66 (1 H, d, $J = 10.8 \text{ Hz}$, H-3), 3.93 (1 H, d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, H-6), 2.99 (1 H, m, H-11c) 2.36 (1 H, m, H-1), 2.08 (1 H, qd, $J = 6.8$ und 4.9 Hz , H-5), 1.94 (1 H, ddd, $J = 12.6$, 9.7 und 2.9 Hz , H-1), 1.55 (2 H, m, H-5, H-12), 1.36 (3 H, d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, H-16), 1.18 (3 H, s, H-15), 0.86 (3 H, d, $J = 6.1 \text{ Hz}$, H-12), 0.85 (3 H, d, $J = 6.1 \text{ Hz}$, H-14); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):

$\delta = 136.7$ (C-7a), 132.8 (C-3), 129.9 (C-4), 126.5 (C-6a), 125.6 (C-11a), 122.4 (C-9), 119.6 (C-10, C-11), 118.4 (C-17), 113.8 (C-11b), 111.2 (C-8), 39.5 (C-5), 38.6 (C-11c), 38.15 (C-2), 38.1 (C-4a), 31.5 (C-13), 30.9 (C-6), 26.8 (C-16), 26.03 (C-1), 19.9 (C-12), 19.5 (C-14), 14.2 (C-15); $[\alpha]_D^{23} = 94.5$ ($c = 0.49$ in CH_2Cl_2).

Eingegangen am 18. Januar 1993 [Z 5815]

- [1] Für Übersichten über dieses Gebiet siehe beispielsweise a) L. Eberson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, 1987; b) J. Mattay, *Angew. Chem. 1987*, **99**, 849–870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1987*, **26**, 825–846; c) *Photoinduced Electron Transfer Part A-D* (Hrsg.: M. Chanon, M. A. Fox), Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [2] a) B. Harirchian, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1826–1828; b) J. Mattay, *Synthesis* **1989**, 233–252; c) M. Schmittel, H. von Seggern, *Angew. Chem. 1991*, **103**, 981–983; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991*, **30**, 999–1001; d) F. Müller, J. Mattay, *ibid.* **1992**, *104*, 207–208 bzw. **1992**, *31*, 209–210.
- [3] a) S. Blechert, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 673–682; b) J. Wilkens, A. Kühlung, S. Blechert, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 3237–3246; c) U. Pindur, *Heterocycles* **1988**, *27*, 1253–1268; d) U. Pindur, L. Pfeuffer, *Chem. Ztg.* **1986**, *110*, 95–99.
- [4] a) H. Schroers, Dissertation, Universität Bonn, 1989; b) J. Lévy, J. Sapi, J.-Y. Laronze, D. Royer, L. Toupet, *Synlett* **1992**, 601–602.
- [5] a) A. Gieseler, E. Steckhan, O. Wiest, *Synlett* **1990**, 275–277; b) A. Gieseler, E. Steckhan, O. Wiest, F. Knoch, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1405–1411.
- [6] a) J. McCooh, E. Steckhan, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 429–431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 412–414; b) J. McCooh, E. Steckhan, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1081–1084; c) M. Martiny, E. Steckhan, T. Esch, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [7] D. J. Bellville, D. D. Wirth, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 718–720.
- [8] F. A. Bell, A. Ledwith, D. C. Sherrington, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2719–2720.
- [9] Aromatisierung durch einfache Dehydrierung ist bekannt: M. J. Clement, H. Garcia, S. Iborra, M. A. Miranda, J. Primo, *Heterocycles* **1989**, *29*, 115–121.
- [10] O. Wiest, E. Steckhan, F. Grein, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4034–4037.
- [11] Weitere mechanistische Studien sind in Gange und werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [12] Diese [1,3]-H-Verschiebung wurde bereits an anderen Systemen beobachtet: a) J. Delaunay, A. Orliac-Le Moing, J. Simonet, L. Toupet, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6205–6208; b) Lit. [6a].
- [13] Übersicht: H. Schwarz, *Top. Curr. Chem.* **1981**, *97*, 1–31.
- [14] Für eine neuere Übersicht siehe a) K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evansek, *Angew. Chem. 1992*, *104*, 711–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992*, *31*, 682–708; ältere Übersichten: b) T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6838–6840; c) Y. Hoppilliard, G. Bouchoux, *Org. Mass Spectrom.* **1982**, *17*, 534–536.
- [15] T. Wirth, S. Blechert, *Synlett*, im Druck. Wir danken Herrn Dr. T. Wirth für eine Probe von **9**.
- [16] Die [4 + 2]-Cycloaddition von **9** und **6e** kann alternativ durch potentialkontrollierte Elektrolyse (ungeteilte Zelle, Arbeitselektrode: Graphit, Gegenelektrode: Pt, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1/1, 0.1 M LiClO_4 , Arbeitspotential 670 mV gegen Ag/AgNO_3) initiiert werden. Hierdurch ist gezeigt, daß die Reaktion über das Radikalzwitterion von **9** verläuft.

$[\text{P}(\text{MeNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]$, ein effizienter Katalysator für die Umwandlung von Isocyanaten in Isocyanurate**

Von Jian-Sheng Tang und John G. Verkade*

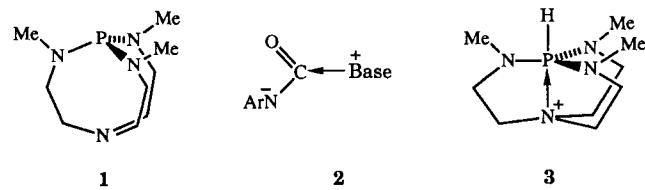
Triarylisocyanurate sind nützliche Aktivatoren für die kontinuierliche anionische Polymerisation und Nachpolymerisation von ϵ -Caprolactam zu Nylon-6 mit niedrigem Restmonomeregehalt und sehr stabiler Schmelzviskosität^[1]. Die hervorragenden thermischen Eigenschaften und die Stabilität in bezug auf Hydrolysen von Schäumen und Kunststoffen, die aus Isocyanuraten aufgebaut sind, haben großes Interesse an der Entwicklung effizienter Katalysatoren für

[*] Prof. J. G. Verkade, J.-S. Tang
Department of Chemistry
Iowa State University
Ames, IA 50011 (USA)

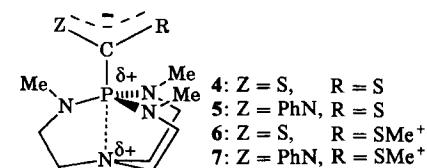
** Diese Arbeit wurde durch die National Science Foundation gefördert.

die Trimerisierung von Isocyanaten hervorgerufen^[2]. Eine Vielzahl von Katalysatoren für die Trimerisierung von Arylisocyanaten zu Triarylisocyanuraten ist bekannt^[1, 3]. Da unreine Triarylisocyanurate die Qualität von Nylon-6 herabsetzen, ist die Reinsynthese dieser Aktivatoren sehr wichtig^[1a]. Reinigungsmethoden erniedrigen jedoch die Ausbeute deutlich, und Versuche die Trimerausbeute zu erhöhen, bedingen häufig große Katalysatormengen, drastische Reaktionsbedingungen und lange Reaktionszeiten. Wir berichten hier über die herausragenden Eigenschaften von **1** als Katalysator für die Trimerisierung von Arylisocyanaten und belegen den katalytischen Reaktionsablauf.

Da die bekannten Katalysatoren für die Trimerisierung von Isocyanaten Lewis-Basen sind, wurde vorgeschlagen, daß ihre Aktivität von der Basizität^[4] und/oder von der Stabilität zwitterionischer Zwischenprodukte wie **2** abhängt^[3c, d]. Deshalb könnten starke Basen, die stabile zwitterionische Intermediate liefern, als effiziente Katalysatoren für die Trimerisierung von Arylisocyanaten geeignet sein. Wir berichteten vor kurzem, daß **1** eine außerordentlich starke Base ist, deren konjugierte Säure **3** einen $\text{p}K_a$ -Wert von ca. 27 in DMSO hat^[5, 6], und daß zwitterionische Addukte wie **4** und **5** isoliert werden können^[7]. Die partielle transanulare Bin-



dung in **4** wurde durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen; der transanulare Abstand zwischen den Brückenkopfatomen in **4** (3.008 Å^[7]) liegt zwischen dem postulierten Abstand in **1** (ca. 3.35 Å^[8]) und dem gemessenen in Kation **3** (1.967 Å^[7]). Der Abstand in **4** ist ca. 0.3 Å länger als der im methylierten Derivat **6** (2.771 Å^[7]), was darauf hindeutet, daß der entsprechende Abstand in **7** (2.190 Å^[7]) wahrscheinlich kürzer als der in **5** (ca. 2.5 Å) ist (für **5** konnten keine röntgengünstigen Kristalle erhalten werden).



Die Trimere **8** und **9** können aus den entsprechenden Arylisocyanaten in einer einstufigen Reaktion mit nur 0.33 Mol-% **1** als Katalysator hergestellt werden; bei dünnenschichtchromatographischer Reinheit betrug die Ausbeute 97 bzw. 99 %, die Reaktionszeit 3 bzw. 8 min bei Raumtemperatur. $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, ein acyclisches Analogon von **1**, liefert dagegen bei der Reaktion von Phenylisocyanat selbst nach längerer Reaktionszeit nur eine geringe Ausbeute an cyclischem Dimer. **1** ist auch im Vergleich zu den früher beschrie-

