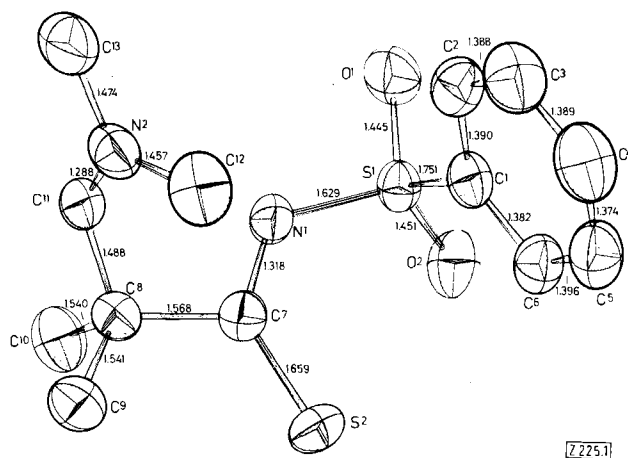


Neben der Ebene des Benzol-Rings (maximale Abweichung 0,01 Å) weist das Molekül zwei weitere, gegeneinander um 75,6° verdrehte Ebenen für den Kationteil (C¹¹—N²—C¹²—C¹³; maximale Abweichung 0,01 Å) und den Anionteil (N¹—C⁷—C⁸—S²; maximale Abweichung 0,011 Å) auf (Abb. 1). Der Anionteil kann als Z-konfiguriertes Thioamid-Anion betrachtet werden.

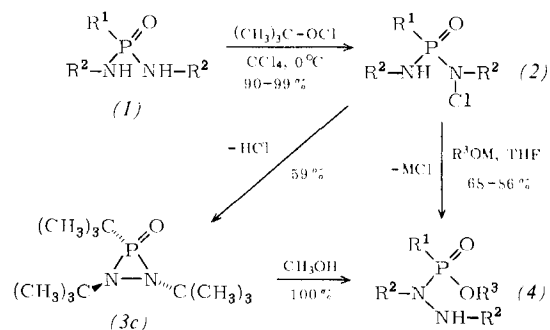


Die Bindungslänge $C^{11}-N^2$ (1.288 Å) entspricht derjenigen einer CN-Doppelbindung; d. h., die positive Ladung ist im wesentlichen am N^2 -Atom lokalisiert. Für die Bindungslängen im Anionenteil ergeben sich im Gegensatz zu den Bindungslängen im elektronenarmen Thioamid-System des *N*-Benzolsulfonylthiopropionamids (3) ($C-N$: 1.35, $C-S$: 1.62 Å^[7]) durch das zusätzliche Elektron wieder für Thioamide typische Werte ($C-N$: ca. 1.32, $C-S$: 1.65–1.69 Å^[8]). Eine weitere Delokalisierung der negativen Ladung in die Sulfonyl-Gruppe folgt aus der verkürzten N^1-S^1 -Bindung und den verlängerten S^1-O -Bindungen [1.63 und jeweils 1.45 Å statt: 1.65, 1.41 und 1.42 Å in (3)]^[7].

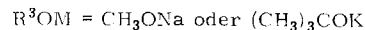
Eingegangen am 1. April 1975 [Z 225]

- [1] Cycloadditionsreaktionen von Heterokumulenen, 5. Mitteilung. - 4. Mitteilung: [2].
- [2] E. Schaumann, S. Sieveking u. W. Walter, Chem. Ber. 107, 3589 (1974).
- [3] R. Gompper, Angew. Chem. 81, 348 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 312 (1969); R. Huisgen, Z. Chem. 8, 290 (1968); vgl. auch N. D. Epiotis, Angew. Chem. 86, 825 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 751 (1974).

- Die aus Phosphonsäuredichloriden und primären Aminen in Acetonitril leicht erhältlichen Phosphonsäurediamide (1) werden durch tert.-Butylhypochlorit glatt in die haltbaren, kristallinen N-Chloramide (2) übergeführt. Daraus entstehen mit Alkoholaten in wasserfreiem THF in guten Ausbeuten die Phosphonsäureesterhydrazide (4). Die N—N-Bindung in (4) wurde am Beispiel (4c), $R^3 = (CH_3)_3C$, durch Abbau mit konz. Salzsäure zu 1,2-Di-tert.-butylhydrazin nachgewiesen, das als Perchlorat und als 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonat isoliert wurde.



- (a), $R^1 = CH_3$, $R^2 = C(CH_3)_3$;
 (b), $R^1 = CH_3$, $R^2 = 1\text{-Adamantyl}$;
 (c), $R^1 = R^2 = C(CH_3)_3$;
 (d), $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = C(CH_3)_3$



[*] Doz. Dr. H. Quast [*], Dipl.-Chem. M. Heuschmann und Dr. M. O. Abdel-Rahman [**]
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

- [*] Korrespondenzautor.
 [**] Gegenwärtige Anschrift: National Research Centre, Dokki, Kairo (Ägypten)
 [***] Dreigliedrige Heterocyclus, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. M. O. A.-R. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium (1970-1972). Die Ergebnisse sind zum größten Teil der Diplomarbeit von M. H., Universität Würzburg 1974, entnommen. - 2. Mitteilung: H. Quast u. F. Kees, Angew. Chem. 86, 816 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 742 (1974).

3-tert.-Butyl-2,2-dimethyl-3-heneicosanols^[2] einsetzt und strengsten Feuchtigkeitsausschluß einhält. (3c) bildet farblose, extrem hygroskopische Kristalle, die aus wenig n-Hexan bei -78°C umkristallisiert werden können.

Elementaranalyse und hochaufgelöstes Massenspektrum gaben die erwartete Summenformel. IR- und NMR-Spektren sowie die Reaktion mit Methanol beweisen die Struktur (3c): IR (CCl₄): Kein NH, kein OH; 1266, 1198 cm⁻¹ (tBu, P=O); ¹H-NMR (90 MHz, [D₈]-Toluol): δ = 1.21 (d, ⁴J_{H-P} = 0.4 Hz, 2 tBu); 1.23 ppm (d, ³J_{H-P} = 17.9 Hz, tBu). Das ¹H-NMR-Spektrum ist temperaturabhängig und zeigt beim Abkühlen Verbreiterung und Aufspaltung des N-tert.-Butyl-Dubletts: T_c = -38°C, Δν (-73°C) = 27.3 Hz. Eine Bestimmung der beiden Fernkopplungskonstanten bei tiefer Temperatur mißlang wegen der Viskositätsverbreiterung der Signale. Die niedrige Inversionsbarriere^[5] (ΔG[‡] = 11.7 kcal·mol⁻¹) läßt sich sicher zum Teil auf die sterische Wechselwirkung der cis-tert.-Butylgruppen im Grundzustand zurückführen. ³¹P-NMR (40.5 MHz, [D₈]-Toluol): δ_P = -2.35 ppm^[6]. Die im Vergleich zu (1c) [δ_P = -32.62 ppm (CDCl₃)] und (2c) [δ_P = -40.10 ppm (CDCl₃)] beobachtete Hochfeldverschiebung des ³¹P-NMR-Signals von (3c) weist auf die besonderen Bindungsverhältnisse im Dreiring hin^[7].

Eine weitere Stütze für die Struktur (3c) ist die momentan verlaufende Reaktion mit Methanol, bei der quantitativ das bereits unmittelbar aus (2c) erhaltene (4c), R³ = CH₃, entsteht. (3c) ist in Benzol nach 20 h bei 90°C noch unverändert. Erst bei 140°C beginnt die unübersichtliche Zersetzung, bei der u.a. 2-Methylpropen auftritt. Das einem cheletropen Zerfall entsprechende Fragment C₄H₉OP konnte im hochaufgelösten Massenspektrum nicht gefunden werden.

1,2,3-Tri-tert.-butyl-diazaphosphiridin-3-oxid (3c)

0.2 mol tert.-Butylphosphonsäuredichlorid wurden mit 1.3 mol tert.-Butylamin in 135 ml Acetonitril 24 h auf 150°C erhitzt. Ausb. 97% (1c) vom Fp = 181–182°C (aus Ligroin). 0.1 mol (1c) und 0.12 mol tert.-Butylhypochlorit wurden in CCl₄ bei 0–20°C zu (2c) umgesetzt; Fp = 110–111°C, 95% Ausbeute. Unter Argon gab man unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß zu 10 mmol (2c) in 100 ml THF bei -30°C eine gekühlte Lösung von 10.5 mmol Kalium-3-tert.-butyl-2,2-dimethyl-3-heneicosanolat in 25 ml THF und ließ in 2 h auf -5°C erwärmen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei 10⁻³ Torr wurde der Rückstand bei 35°C/6·10⁻⁶ Torr an einen auf -30°C gekühlten Finger sublimiert; Ausbeute nach erneuter Sublimation 1.46 g (59%) (3c), farblose Kristalle vom Fp = 63.5–65°C.

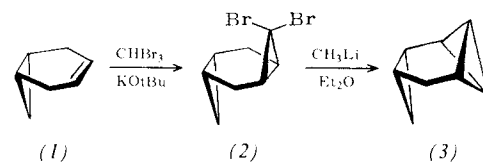
Eingegangen am 27. März 1975 [Z 229]

- [1] a) K.-D. Gundermann u. A. Garning, Chem. Ber. 102, 3023 (1969); E. W. Koos, J. P. Vander Kooi, E. E. Green u. J. K. Stille, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 1085; b) Anmerkung bei der Korrektur (30. Mai 1975): Kürzlich wurden ein λ⁵-Phosphiran und ein 1,2λ⁵-Azaphosphiridin erhalten: E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 87, 355 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 363 (1975); c) P. Burus, G. Capozzi u. P. Haake, Tetrahedron Lett. 1972, 925; D. B. Denney u. L. S. Shih, J. Amer. Chem. Soc. 96, 317 (1974).
- [2] Die Base wurde für diesen Zweck maßgeschneidert. Der Alkohol wurde aus 2,2,4,4-Tetramethylpentanon dargestellt [3] (Ausb. 74%, Kp = 125–142°C/8·10⁻⁶ Torr, Fp = 34–35°C, aus Hexan) und mit KH in THF [4] umgesetzt.
- [3] P. J. Pearce, D. H. Richards u. N. F. Scilly, J. C. S. Perkin I 1972, 1655.
- [4] C. A. Brown, J. Org. Chem. 39, 3913 (1974).
- [5] J. M. Lehn, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 311 (1970); J. B. Lambert, Top. Stereochem. 6, 19 (1971).
- [6] δ_P < 0 bedeutet niedrigere Feldstärke relativ zu externer 85proz. Phosphorsäure.
- [7] S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, D. G. Rowsell u. R. Tang, Tetrahedron 25, 1097 (1969).

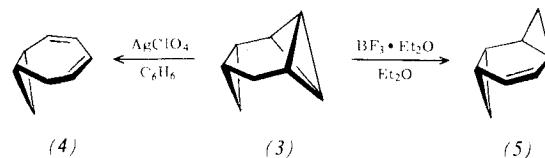
Einfache Umwandlung von 3-Norcaren in trans-Bishomobenzol^[**]

Von Richard T. Taylor und Leo A. Paquette^[*]

Der synthetische Zugang zu einer Fülle einfacher trans-Tris-homobenzol-Derivate^[1] wäre sehr erleichtert, wenn trans-Bishomobenzol (trans-Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en) (5) bequem dargestellt werden könnte^[2]. Bis jetzt sind zwei Synthesen bekannt. Da bei der einen – der komplizierten direkten Bestrahlung von 1,3,6-Cyclooctatrien^[3] – neben 8–10% (5) sechs weitere Produkte entstehen und bei der anderen Dimethyl-trans-1,2-dihydrophthalat gehandhabt werden muß (Gesamtausbeute nicht angegeben)^[4], haben sie offensichtlich keine präparative Bedeutung. Wir beschreiben hier einen guten Zugang zu (5) über 3-Norcaren (1), das seinerseits durch Cyclopropanierung von 1,4-Cyclohexadien^[5] nach Simmons-Smith erhältlich ist. Auf diesem neuen Weg kann (5) im 10 g-Maßstab synthetisiert werden.



Beim Behandeln mit Dibromcarben (aus Bromoform und Kalium-tert.-butanolat erhalten) ergibt (1) in 50% Ausbeute das Dibromcyclopropan (2), dessen trans-Stereochemie bereits durch Dipolmoment-Studien bekannt ist^[6]. Die Carbenoid-Cyclisierung von (2) mit Hilfe von Methylolithium in Äther bei -20°C liefert mit hoher Selektivität^[7] das Bicyclobutan (Tetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan) (3) in 91% Ausbeute. Der Strukturbeweis gelang durch Elementaranalyse, Massenspektrum (m/e = 106.0784, ber. 106.0782), ¹H-NMR-Spektrum (in C₆D₆, Multipletts bei δ = 2.50–2.70 (1H), 2.20 (1H), 1.44–1.84 (2H), 1.08–1.32 (2H), 0.64–0.98 (1H) und 0.16–0.60 (3H)) und IR-Spektrum (unverdünnt, 3090, 3065, 3010, 2990, 2910, 2850, 1450, 1440, 1420, 1135, 1020, 800 und 715 cm⁻¹). In Übereinstimmung mit dieser Zuordnung isomerisiert (3) in Gegenwart katalytischer Mengen Silberperchlorat in wasserfreiem Benzol quantitativ zu 2,3-Homotropiliden (4) (Geschwindigkeitskonstante k_{Ag} = 6.53 ± 0.32 · 10⁻⁴ l mol⁻¹ s⁻¹ bei 40.0°C). Für präparative Zwecke ist dieser Weg zu (4) der Cyclopropanierung von Tropiliden^[8] vorzuziehen, da die Verunreinigung durch das isomere 4,5-Homotropiliden völlig wegfällt.



Durch Ringöffnung von (3) mit katalytischen Mengen BF₃·(C₂H₅)₂O (2 h in Äther bei Raumtemperatur) entsteht das gewünschte trans-Bishomobenzol (5) in 30–40% Ausbeute. Die (nicht identifizierten) Nebenprodukte lassen sich durch präparative Gaschromatographie leicht entfernen.

Im Gegensatz zu diesen glatten Umordnungen der Bindungen ergibt die Pyrolyse von (3) in der Gasphase bei 500°C

[*] R. T. Taylor u. Prof. Dr. L. A. Paquette^[*]
Department of Chemistry, The Ohio State University
Columbus, Ohio 43210 (USA)

[[†]] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt.