

(1) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P_{2_1}$  mit  $a = 8.211$ ,  $b = 8.230$ ,  $c = 11.101 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104.35^\circ$ . Auf einem lochstreifengesteuerten Diffraktometer wurden an einem Einkristall insgesamt 1511 Reflexe vermessen. Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren (H-Atome isotrop) mit Hilfe des LSQ-Programms<sup>[6]</sup> bis zu einem R-Wert von 0.042 verfeinert.

Neben der Ebene des Benzol-Rings (maximale Abweichung 0.01 Å) weist das Molekül zwei weitere, gegeneinander um  $75.6^\circ$  verdrillte Ebenen für den Kationteil ( $C^{11}-N^2-C^{12}-C^{13}$ ; maximale Abweichung 0.01 Å) und den Anionteil ( $N^1-C^7-C^8-S^2$ ; maximale Abweichung 0.011 Å) auf (Abb. 1). Der Anionteil kann als Z-konfiguriertes Thioamid-Anion betrachtet werden.

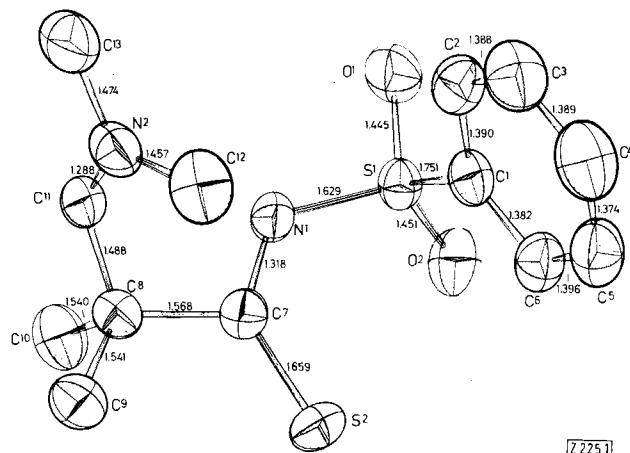


Abb. 1. Molekülstruktur von (1) mit den Ellipsoiden der thermischen Bewegung und Bindungslängen [Å] (Standardabweichung maximal 0.006 Å).

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 Anionteil ergeben sich im Gegensatz zu den Bindungslängen im elektronenarmen Thioamid-System des *N*-Benzolsulfonylthiopropionamids (3) ( $C-N$ : 1.35,  $C-S$ : 1.62 Å<sup>[7]</sup>) durch das zusätzliche Elektron wieder für Thioamide typische Werte ( $C-N$ : ca. 1.32,  $C-S$ : 1.65–1.69 Å<sup>[8]</sup>). 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)<sup>[7]</sup>].

Eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen den beiden Ladungszentren deutet sich in der Orientierung des negativierten  $N^1$ - zum positiv geladenen  $N^2$ -Atom an (Abstand 3.07 Å). Danach ist im Kristall – anders als im Cycloaddukt (2) – nicht das  $S^2$ -Atom zum Kationteil orientiert. Neben einer sterisch günstigeren Anordnung wird durch diese Konformation eine Wechselwirkung zwischen der Kationebene und dem dazu parallelen Benzol-Ring möglich. Auch die Nachbarmoleküle sind jeweils so orientiert, daß sich parallel ausgerichtete Kation- und Benzol-Ebenen abwechseln. Bei der Stabilisierung des Dipols (1) wirken so die Minimierung sterischer Wechselwirkungen, die elektronische Stabilisierung der negativen Ladung durch die Sulfonyl-Gruppe und zumindest im festen Zustand elektrostatische Kräfte zusammen.

Eingegangen am 1. April 1975 [Z 225]

- [1] Cycloadditionsreaktionen von Heterokumulen, 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. Epitiotis, Angew. Chem. 86, 825 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 751 (1974).

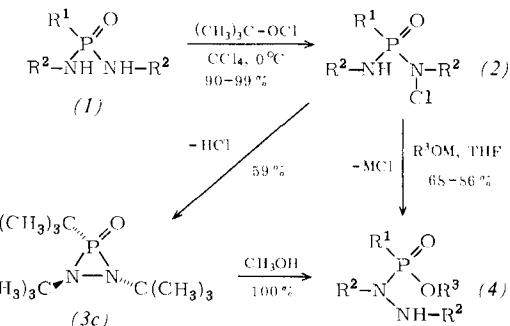
- [4] E. Schaumann, S. Sieveking u. W. Walter, Tetrahedron Lett. 1974, 209.
- [5] E. Schaumann, S. Sieveking u. W. Walter, Tetrahedron 30, 4147 (1974).
- [6] W. R. Busing, K. O. Martin u. H. A. Levy, OR FLIS, a Fortran Crystallographic Program. Oak Ridge 1962.
- [7] W. Walter, J. Holst u. A. Röhr, Liebigs Ann. Chem. 1975, 54.
- [8] W. Walter u. J. Voß in J. Zabicki: The Chemistry of Amides. Interscience, London 1970, S. 383.

### 1,2,3-Tri-tert.-butyl-diazaphosphoridin-3-oxid<sup>[\*\*\*]</sup>

Von Helmut Quast, Manfred Heuschmann und Mohamed O. Abdel-Rahman<sup>[\*]</sup>

Die Chemie dreigliedriger Phosphor-Heterocyclen ist im Vergleich zur Chemie der analogen Stickstoff- und Schwefel-Verbindungen noch unerentwickelt. Das gilt insbesondere für Phosphor(v)-Heterocyclen, denn bisher wurden erst zwei Verbindungen isoliert, für die eine Phosphor(v)-Dreiring-Struktur postuliert wird<sup>[1a, 1b]</sup>. Als reaktive Zwischenstufen wurden Phosphor(v)-Dreiringe dagegen oft angenommen und gelegentlich auch nachgewiesen<sup>[1c]</sup>. Wir berichten hier über die Isolierung und den Strukturbeweis eines Diazaphosphoridin-3-oxids und eine einfache Phosphonsäureesterhydrazid-Synthese.

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),  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ;
  - (b),  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = 1\text{-Adamantyl}$ ;
  - (c),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ;
  - (d),  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$
- $\text{R}^3\text{OM} = \text{CH}_3\text{ONa}$  oder  $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$

Die Isolierung des Diazaphosphoridinoxids (3c) gelingt durch Sublimation bei  $10^{-5}$  Torr, wenn man als Base das Kaliumsalz des nicht-nucleophilen, sehr schwer flüchtigen

[\*] 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 Heterocyclen, 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<sup>[2]</sup> einsetzt und strengsten Feuchtigkeitsausschluß einhält. (3c) bildet farblose, extrem hygroskopische Kristalle, die aus wenig n-Hexan bei –78°C umkristallisiert werden können.

Elementaranalyse und hochauflötes Massenspektrum gaben die erwartete Summenformel. IR- und NMR-Spektren sowie die Reaktion mit Methanol beweisen die Struktur (3c): IR ( $\text{CCl}_4$ ): Kein NH, kein OH; 1266, 1198  $\text{cm}^{-1}$  (tBu, P=O);  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_8]$ -Toluol):  $\delta = 1.21$  (d,  $^4J_{\text{H}-\text{P}} = 0.4$  Hz, 2 tBu); 1.23 ppm (d,  $^3J_{\text{H}-\text{P}} = 17.9$  Hz, tBu). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist temperaturabhängig und zeigt beim Abkühlen Verbreiterung und Aufspaltung des *N*-tert.-Butyl-Dubletts:  $T_c = -38^\circ\text{C}$ ,  $\Delta\nu (-73^\circ\text{C}) = 27.3$  Hz. Eine Bestimmung der beiden Fernkopplungskonstanten bei tiefer Temperatur mißlang wegen der Viskositätsverbreiterung der Signale. Die niedrige Inversionsbarriere<sup>[5]</sup> ( $\Delta G_c^\ddagger = 11.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) läßt sich sicher zum Teil auf die sterische Wechselwirkung der *cis*-tert.-Butylgruppen im Grundzustand zurückführen.  $^{31}\text{P-NMR}$  (40.5 MHz,  $[\text{D}_8]$ -Toluol):  $\delta_p = -2.35$  ppm<sup>[6]</sup>. Die im Vergleich zu (1c) [ $\delta_p = -32.62$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ )] und (2c) [ $\delta_p = -40.10$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ )] beobachtete Hochfeldverschiebung des  $^{31}\text{P-NMR}$ -Signals von (3c) weist auf die besonderen Bindungsverhältnisse im Dreiring hin<sup>[7]</sup>.

Eine weitere Stütze für die Struktur (3c) ist die momentan verlaufende Reaktion mit Methanol, bei der quantitativ das bereits unmittelbar aus (2c) erhaltene (4c),  $\text{R}^3=\text{CH}_3$ , 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  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OP}$  konnte im hochauflösten 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  $F_p = 181\text{--}182^\circ\text{C}$  (aus Ligroin). 0.1 mol (1c) und 0.12 mol tert.-Butylhypochlorit wurden in  $\text{CCl}_4$  bei 0–20°C zu (2c) umgesetzt;  $F_p = 110\text{--}111^\circ\text{C}$ , 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  $35^\circ\text{C}/6\cdot10^{-6}$  Torr an einen auf –30°C gekühlten Finger sublimiert; Ausbeute nach erneuter Sublimation 1.46 g (59%) (3c), farblose Kristalle vom  $F_p = 63.5\text{--}65^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 27. März 1975 [Z 229]

[1] a) K.-D. Gundermann u. A. Garming, 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  $\lambda^5$ -Phosphiran und ein 1,2,3-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%,  $K_p = 125\text{--}142^\circ\text{C}/8\cdot10^{-6}$  Torr,  $F_p = 34\text{--}35^\circ\text{C}$ , 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).

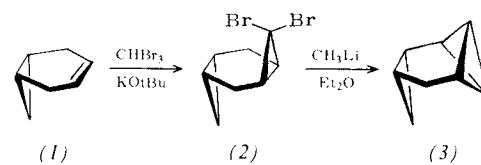
[6]  $\delta < 0$  bedeutet niedrigere Feldstärke relativ zu externer 85proz. Phosphorsäure.

[7] S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, D. G. Rowsell u. R. Tang, Tetrahedron 25, 1097 (1969).

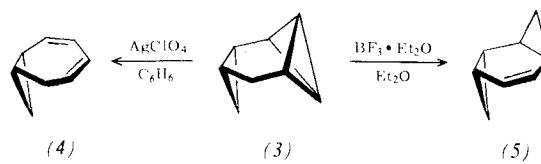
### Einfache Umwandlung von 3-Norcaren in *trans*-Bishomobenzol<sup>[\*\*]</sup>

Von Richard T. Taylor und Leo A. Paquette<sup>[\*]</sup>

Der synthetische Zugang zu einer Fülle einfacher *trans*-Trishomobenzol-Derivate<sup>[1]</sup> wäre sehr erleichtert, wenn *trans*-Bishomobenzol (*trans*-Tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]oct-5-en) (5) bequem dargestellt werden könnte<sup>[2]</sup>. Bis jetzt sind zwei Synthesen bekannt. Da bei der einen – der komplizierten direkten Bestrahlung von 1,3,6-Cyclooctatrien<sup>[3]</sup> – neben 8–10% (5) sechs weitere Produkte entstehen und bei der anderen Dimethyl-*trans*-1,2-dihydrophthalat gehandhabt werden muß (Gesamtausbeute nicht angegeben)<sup>[4]</sup>, 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<sup>[5]</sup> 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<sup>[6]</sup>. Die Carbonyl-Cyclisierung von (2) mit Hilfe von Methylolithium in Äther bei –20°C liefert mit hoher Selektivität<sup>[7]</sup> das Bicyclobutan (Tetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>,0<sup>3,5</sup>]octan) (3) in 91% Ausbeute. Der Strukturbeweis gelang durch Elementaranalyse, Massenspektrum ( $m/e = 106.0784$ , ber. 106.0782),  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , Multipletts bei  $\delta = 2.50\text{--}2.70$  (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  $715\text{ cm}^{-1}$ ). In Übereinstimmung mit dieser Zuordnung isomerisiert (3) in Gegenwart katalytischer Mengen Silberperchlorat in wasserfreiem Benzol quantitativ zu 2,3-Homotropilden (4) (Geschwindigkeitskonstante  $k_{A_9} = 6.53 \pm 0.32 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  bei 40.0°C). Für präparative Zwecke ist dieser Weg zu (4) der Cyclopropanierung von Tropilden<sup>[8]</sup> vorzuziehen, da die Verunreinigung durch das isomere 4,5-Homotropilden völlig wegfällt.



Durch Ringöffnung von (3) mit katalytischen Mengen  $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  (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<sup>[+]</sup>

Department of Chemistry, The Ohio State University  
Columbus, Ohio 43210 (USA)

[+] Korrespondenzautor.

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