

Fp: 211 °C (Zers.; aus Äthanol-Äthylacetat-Hexan)

UV (nm): 224(4,11), 260(4,37), 272(4,18/Schulter), 290(4,20/Schulter), 303(4,43/Schulter), 314(4,53), 365(3,85), 440(3,85/Schulter), 470(3,97), 496(3,89/Schulter) (in C₂H₅OH; gleiches Spektrum in CH₃OH-H₂O (2:1) im Bereich pH 1–8 (HCl))

pK_{MCS}[12]: 8,64 (titriert mit 0,1 N TMAH); 8,65 (rücktitriert mit 0,1 N HCl; 25 °C), Äquiv.-Gew. 487/497 (ber. 466)

IR (cm⁻¹): 3400–3000w, 2450w, 2210m, 1610s, 1588s, 1564s, 1482s usw.

NMR (ppm): 1,19/1,24/1,31/1,39/1,47(5s/21H), 1,6–2,6 (m/2H), 2,76–3,48(m+AB-System 2,87/3,37 (J ca. 19)/8H), 4,56(m triplettoid/1H), 5,75 (s/1H), 5,83(s/1H), 12,0(b/1H), 13,2(b/1H) (CDCl₃)

m/e: 430(32%), 429(94% M⁺-H), 415(32%), 414(100% M⁺-(H+CH₃)) (ca. 90 °C)

Eingegangen am 17. Juli 1967 [Z 567b]

[*] A. Fischli, Dipl.-Ing.-Chem. ETH, und Prof. A. Eschenmoser Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule CH-8006 Zürich (Schweiz), Universitätsstraße 6

[**] Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

[1] a) J. I. Toohey, Proc. nat. Acad. Sci. USA 54, 934 (1965); b) J. I. Toohey, Feder. Proc. 25, 1628 (1966).

[2] Vgl. R. Bonnett, Chem. Rev. 63, 573 (1963), und [1a].

[3] A. Eschenmoser, R. Scheffold, E. Berteles, M. Pesaro u. H. Gschwend, Proc. Roy. Soc. (London) A 288, 306 (1965).

[4] Auch die von A. W. Johnson et al. [5] synthetisch erhaltenen corrinoiden Hydrierungsprodukte von Tetradehydrocorrin-Derivaten sind bisher nur als Nickel(II)- oder Cobalt(III)-Komplexe beschrieben worden.

[5] R. Grigg, A. W. Johnson u. P. van den Broek, Chem. Commun. 1967, 502; A. W. Johnson, Chem. Britain 1967, 253.

[6] B. Golding u. P. Löliger, unveröffentlicht.

[7] Frühere Versuche, präcorrinoiden Zink-Komplexe nach dem Iminoester-Verfahren zu cyclisieren, waren erfolglos geblieben (M. Pesaro u. E. Berteles, unveröffentlicht).

[8] J. Felner, A. Fischli, H. Wick, M. Pesaro, D. Bormann, E. L. Winnacker u. A. Eschenmoser, Angew. Chem. 79, 863 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Nr. 10 (1967).

[9] Thioamide geben bei der Oxidation mit Benzoylperoxid Disulfide [6,10]. Die Eignung des Benzoylperoxids als Reagens zur S-Überbrückung von Thiolactamen mit Enamiden ist bei der Bearbeitung eines anderen Beispiels erstmals von B. Golding [6] festgestellt worden.

[10] F. Hodosan, Bull. Soc. chim. France 1967, 633.

[11] Dieses Phänomen sowie die Struktur des in Operation a) sich bildenden, instabilen Zwischenprodukts sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

[12] W. Simon, Helv. chim. Acta 41, 1835 (1958).

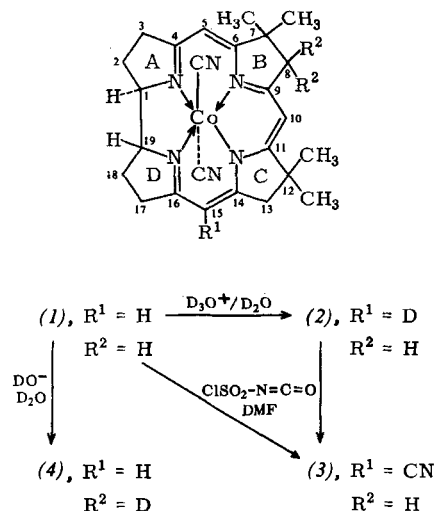
[13] Identifizierung durch Dünnschichtchromatogramm, UV- und IR-Spektrum.

[14] Vgl. Fußnote [5] in [8] (voranstehende Zuschrift). Bei den massenspektroskopischen Daten ist die ungefähre Temperatur bei der Substanz-Direktzuführung angegeben. Die Verbindungen (6)–(8) sind in dünnsschichtchromatographisch einheitlicher Form kristallisiert isoliert worden und ergaben korrekte Analysenwerte.

Ligandreaktivität in synthetischen Cobalt(III)- und Nickel(II)-corrin-Komplexen [**]

Von D. Bormann, A. Fischli, R. Keese und A. Eschenmoser [*]

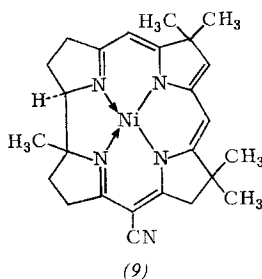
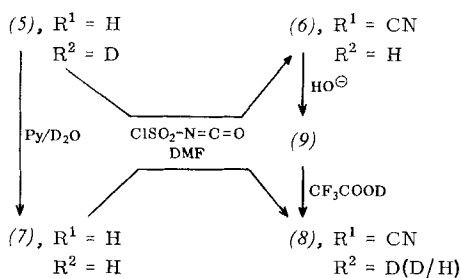
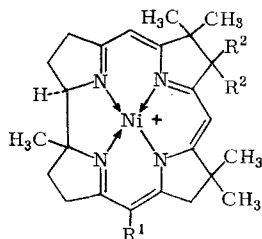
Bisher untersuchte elektrophile Substitutionen am Ligandchromophor der synthetischen Corrin-Komplexe *rac*-Dicyanocobalt(III)-7,7,12,12-tetramethylcorrin (1) [1] und *rac*-Nickel(II)-7,7,12,12,19-pentamethylcorrin-chlorid (5) [2] erfolgen bevorzugt in Stellung 15. Die Peripherie des Ligand-systems der beiden Komplexe läßt sich im basischen Medium selektiv in Stellung 8 deprotonieren. Diese Aussagen stützen sich auf folgende Befunde.



Die Umsetzung des Cobaltkomplexes (1) mit drei Äquivalenten Chlorsulfonylisocyanat (RT/15 min) und anschließende Behandlung des Reaktionsgemisches mit Dimethylformamid (RT/15 min) (Cyanidierungsmethode nach Lohaus und Graf[3]) ergab mit 80–90 % Ausbeute den monocyanidierten Komplex (3). Als Zwischenprodukt der Totalsynthese von (1) ist dieser Komplex in seiner Konstitution gesichert [4].

Im NMR-Spektrum des Cobaltkomplexes (1) erscheinen die Signale der drei Vinylprotonen als Singulets bei 5,40, 5,44 und 5,56 ppm (in CDCl₃). Das letztgenannte Signal ist triplettoid verbreitert als Folge einer Spin-Spin-Kopplung des entsprechenden Vinylprotons mit den Protonen der benachbarten allylischen Methylengruppe, deren Signal als verbreitertes Singulett bei 2,84 ppm auftritt [5]. Im Gemisch tert.-BuOD-D₂O(1:1)-CF₃COOD (pD ca. 2/RT/5 Tage) werden alle drei Vinylstellen vollständig deuteriert; dabei bleiben die vier allylischen Methylengruppen unangetastet. Im NMR-Spektrum des Trideuterio-Komplexes erscheint das Methylensignal bei 2,84 ppm als ein nunmehr scharfes Singulett. Das Produkt einer partiellen Deuterierung (pD ca. 3/RT/24 h) enthielt nach dem Massenspektrum [6] 38 % D₀, 40 % D₁, 17 % D₂- und 4 % D₃-Komponenten; dabei entfiel im NMR-Spektrum der Hauptanteil des Intensitätsverlustes auf das triplettoiden Vinylprotonensignal bei 5,56 ppm. Der nach Umsetzung dieses Materials mit Chlorsulfonylisocyanat-Dimethylformamid erhaltene Komplex (3) (Ausb. 86 %) enthielt die Komponenten D₀ (79 %), D₁ (17 %) und D₂ (4 %) [6]. Daraus ist zu schließen, daß die säurekatalysierte Deuterierung des chromophoren Systems am raschesten in Stellung 15 erfolgt, und daß im NMR-Spektrum des Cobalt-Komplexes (1) das triplettoiden Signal bei 5,56 ppm dem Vinylproton in Stellung 15, das Signal bei 2,84 ppm den Protonen der allylischen Methylengruppe im Ring C (Stellung 13) zuzuordnen sind. Dies ermöglicht zugleich die Zuordnung der Protonen der allylischen Methylengruppe des Ringes B (Stellung 8) zu einem scharfen Doppelsignal bei 2,91/2,93 ppm, das sich als beinahe singulettiertes AB-Signalsystem von den breiten, um 3,1 ppm liegenden Multipletts der allylischen Methylenprotonen der Ringe A und D deutlich abhebt.

Die basenkatalysierte partielle Deuterierung des Dicyanocobalt(III)-Komplexes (1) im System tert.-BuOD-D₂O(1:1)-NaOD-KCN ($c_{(1)} = 0,071$ mol/l; pD ca. 12/7 h/31 °C/unter N₂) führt zum Dideuterio-Komplex (4), d.h. im NMR-Spektrum zum selektiven Ausfall des Signals bei 2,91/2,93 ppm; Struktur und Intensität der restlichen NMR-Signale bleiben innerhalb der Meßgenauigkeit unverändert. Die in mehreren Experimenten NMR-spektroskopisch verfolgte Reaktion ist erster Ordnung bezüglich (1) (Halbwertszeit $99 \pm$ ca. 5 min) und von 0,13 bis 0,70 mol/l unabhängig von der Cyanid-Konzentration.



Die Cyanidierung des Nickel(II)-7,7,12,12,19-pentamethylcorrin-Kations (5)^[2] mit Chlorsulfonylisocyanat verläuft wie in der Cobaltreihe und liefert den von der Totalsynthese^[2] her bekannten cyanidierten Nickel-Komplex (6) mit über 90 % Ausbeute. Die Deuterierung der allylischen Methylengruppe des Ringes B [vgl. (7)] erfolgt bei diesem positiv geladenen Komplex-Ion bereits in Gegenwart einer schwachen Base; 15-stündiges Stehen in Pentadeuteriopyridin-D₂O (1:1) ($c_{(5)} = 0,104$ mol/l; 31 °C; unter N₂) bewirkt im NMR-Spektrum den selektiven Ausfall des Methylen-Singulett-Signals bei 3,18 ppm^[7]. Dabei bleiben Struktur und Intensität der beiden schwach gekoppelten Signale bei 3,02 ppm (Methylenprotonen Ring C, Stellung 13) und 6,10 ppm (Vinylproton in Stellung 15) praktisch unverändert; die Zuordnung dieser Signale stützt sich auf den beim Cobalt-Komplex (1) geführten Nachweis, daß die für eines der drei Vinylprotonen zu beobachtende vinylisch-allylische Spin-Spin-Kopplung dem Proton in Stellung 15 zukommt. Dies steht übrigens in Übereinstimmung mit der von der Theorie^[8] geforderten Parallelität zwischen Spin-Spin-Kopplungskonstante und π -Bindungsordnung in Vinyl-Allyl-Systemen; nach den Ergebnissen röntgenographischer Strukturanalysen von verschiedenen Corrin-Komplexen^[9] weisen die beiden Bindungen Δ^5 und Δ^{14} unter den (C,C)- π -Bindungen des Corrinchromophors die höchste π -Bindungsordnung auf.

In unseren früheren Arbeiten^[1b,2] war ein durch Deprotonierung des 15-Cyannickel(II)-Komplexes (6) entstehender, neutraler Komplex in kristalliner Form isoliert und charakterisiert worden. Wie sich nunmehr aus den anschließend be-

schriebenen Befunden ergibt, kommt diesem Komplex die Konstitution (9) zu, d.h. auch bei Anwesenheit einer Cyanogruppe in Stellung 15 ist es die Methylengruppe im Ring B, die durch Base bevorzugt deprotoniert wird. Das NMR-Spektrum des 15-Cyannickel(II)-Komplexes (6) in Trifluoressigsäure zeigt für die beiden allylischen Methylengruppen der Ringe B und C Singulett-Signale bei 3,27 bzw. 3,37 ppm. Die Komplexe (6) und (9) zeigen in Trifluoressigsäure^[10] identische NMR-Spektren, im Spektrum des Komplexes (9) in Deuteriotrifluoressigsäure erscheint das Signal bei 3,27 ppm verbreitert und in seiner Intensität um ca. die Hälfte reduziert. Das gleiche Signal fehlt im Spektrum (in Trifluoressigsäure) des 15-Cyan-8,8-dideuterio-Komplexes (8), den man durch Umsetzung des 8,8-Dideuterio-Komplexes (7) mit Chlorsulfonylisocyanat-DMF erhält.

Weder eine Bevorzugung der Stellungen 15 und 5 bei elektrophilen Substitutionsreaktionen, noch die Selektivität der baseninduzierten Deprotonierung der Stellung 8 des Corrin-Ligandsystems lassen sich mit Hilfe des qualitativen Resonanzstrukturformalismus überzeugend voraussehen oder interpretieren. Die experimentellen Befunde entsprechen indessen qualitativ den in orientierenden Berechnungen^[11] nach dem HMO-Verfahren ermittelten Atomlokalisierungsenergien A⁻ (Stellungen 5 oder 15 und 10) und A⁺ (Stellungen 4, 9 und 14). Die besonders bei den Umsetzungen mit Chlorsulfonylisocyanat beobachtete Dominanz der Stellung 15 gegenüber der elektronisch äquivalenten Stellung 5 ist wohl auf die sterische Abschirmung der letzteren durch die benachbarten geminalen Methylgruppen im Ring B zurückzuführen. Wie weit die sterische Nichtäquivalenz der Stellungen 10 und 15 für die unterschiedliche Reaktivität dieser beiden Zentren mitbestimmend ist, wird durch weitere Versuche zu klären sein.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse weisen auf neue Möglichkeiten zur strukturell selektiven Modifikation des Corrin-Ligandsystems hin und tragen zum besseren Verständnis der früher beobachteten Oxidations- und Dehydrierungsreaktionen^[12] am Ring B des Vitamins B₁₂ bei.

Eingegangen am 17. Juli 1967 [Z 567c]

[*] Dr. D. Bormann, A. Fischli, Dipl.-Ing.-Chem. ETH, Dr. R. Keese und Prof. A. Eschenmoser
Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule
CH-8006 Zürich (Schweiz), Universitätsstraße 6

[**] Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. D. B. dankt der Firma Givaudan u. Co., Genf, für eine „Bourse Givaudan“.

[1] a) M. Pesaro, I. Felner u. A. Eschenmoser, *Chimia* 19, 566 (1965); b) A. Eschenmoser, R. Scheffold, E. Bertele, M. Pesaro u. H. Gschwend, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 288, 306 (1965).

[2] E. Bertele, H. Boos, J. D. Dunitz, F. Elsinger, A. Eschenmoser, I. Felner, H. P. Gribi, H. Gschwend, E. F. Meyer, M. Pesaro u. R. Scheffold, *Angew. Chem.* 76, 393 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 490 (1964).

[3] G. Lohaus u. R. Graf, *DBP* 1218448 (2. Nov. 1963); R. Lohaus, *Chem. Ber.* 100, 2719 (1967). Wir danken Herrn Dr. Lohaus, Farbwerke Hoechst, für die Mitteilung der Methode vor ihrer Veröffentlichung.

[4] Identifizierung durch UV-, IR- und NMR-Spektren.

[5] Diese Spin-Spin-Kopplung ist durch Doppelresonanz-Experimente bestätigt. Vgl. auch das in [1b] reproduzierte NMR-Spektrum des Dicyanocobalt(III)-7,7,12,12,19-pentamethylcorrins (Fig. 14).

[6] Ermittelt aus den Intensitäten der (M⁺-2 CN)-Signale (Direktzuführung, ca. 200 °C).

[7] Das NMR-Spektrum des Komplexes (5) ist in [1b] (Fig. 7) abgebildet.

[8] H. M. McConnell, *J. molecular Spectr.* 1, 11 (1957); M. J. S. Dewar u. R. C. Fahey, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2704 (1963).

[9] D. C. Hodgkin, J. Kamper, J. Lindsey, M. MacKay, J. Pickworth, J. H. Robertson, C. B. Shoemaker, J. G. White, R. J. Prosen u. K. W. Trueblood, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 242, 228 (1957); J. D. Dunitz u. E. F. Meyer jr., *ibid.* A 288, 324 (1965); R. Bonnett, *Chem. Rev.* 63, 573 (1963).

[10] Der Komplex (9) liegt in Trifluoressigsäure in der protonierten Form (6) vor. Die Signale der Methylengruppen der Ringe B und C koinzidieren in Deuteriochloroform (vgl. [1b], Fig. 5), jedoch nicht in Trifluoressigsäure.

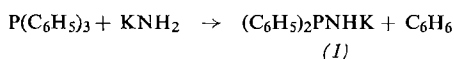
[11] Vgl. eine demnächst erscheinende Arbeit von R. Keese.

[12] R. Bonnett, I. R. Cannon, V. M. Clark, A. W. Johnson, L. F. Parker, E. Lester Smith u. A. R. Todd, J. chem. Soc. (London) 1957, 1158; vgl. R. Bonnett, Chem. Rev. 63, 573 (1963); F. Wagner, Ann. Rev. Biochem. 35, 405 (1966).

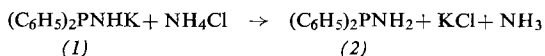
Synthese und Eigenschaften von Diphenylphosphinamid

Von O. Schmitz-Du Mont, B. Ross und H. Klieber^[*]

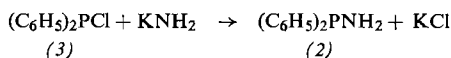
Bei der Ammonolyse der Triphenylverbindungen des Arsens, Antimons und Wismuts in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von KNH₂ werden alle Phenylgruppen als Benzol abgespalten, und es entstehen K[As(NH)₂], K[Sb(NH)₂] bzw. BiN^[1]. Anders verhält sich Triphenylphosphin. Selbst beim Erhitzen auf 130 °C im Autoklaven wird nur eine C₆H₅-Gruppe als Benzol eliminiert, und es resultiert das Kaliumsalz des Diphenylphosphinamids (1):



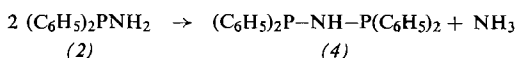
Durch Umsatz von (1) mit NH₄Cl in flüssigem NH₃ erhält man das freie Amid (2):



Dieses entsteht auch aus (C₆H₅)₂PCl (3) durch Ammonolyse^[2]. Sehr rein wurde es durch Reaktion von (3) mit einer Lösung von KNH₂ in flüssigem NH₃ erhalten:



Diphenylphosphinamid (2) ist ein fast farbloses Öl (Fp = -54 °C), das in flüssigem NH₃ leicht löslich ist und beim Abkühlen auf -76 °C in großen Nadeln kristallisiert. Beim Erwärmen spaltet es bereits unterhalb 100 °C und bei 150 °C innerhalb von 24 Std. 0,5 mol NH₃ ab unter Bildung von Tetraphenyldiphosphazan (4)^[3]:



Dieses schmilzt aus Benzol umkristallisiert bei 152 °C und ist in flüssigem NH₃ schwer löslich, leichter bei Zugabe von KNH₂, so daß eine Salzbildung anzunehmen ist.

Die Hydrolyse von (2) in Gegenwart von HNO₃ liefert Diphenylphosphinsäure (C₆H₅)₂PO(OH).

Eingegangen am 17. Juli 1967 [Z 575]

[*] Prof. Dr. O. Schmitz-Du Mont, Dr. B. Ross und
Dipl.-Chem. H. Klieber
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] O. Schmitz-Du Mont u. B. Ross, Z. anorg. allg. Chem. 349, 328 (1967).

[2] Vgl. die Reaktion von Diphenylphosphinchlorid mit primären und sekundären Aminen: G. Ewart, A. P. Lane, J. McKechnie u. D. S. Payne, J. chem. Soc. (London) 1964, 1543; G. Ewart, D. S. Payne, A. L. Porter u. A. P. Lane, ibid. 1962, 3984; H. H. Sisler u. N. L. Smith, J. org. Chemistry 26, 611 (1961).

[3] Tetraphenyldiphosphazan wurde von H. Nöth u. L. Meinel durch Reaktion von Hexamethyldisilazan mit Diphenylphosphinchlorid erhalten: Z. anorg. allg. Chem. 349, 226 (1967).

H/D-Austauschreaktionen an N,N-Dimethylformamidacetalen und Orthoameisensäureestern^[**]

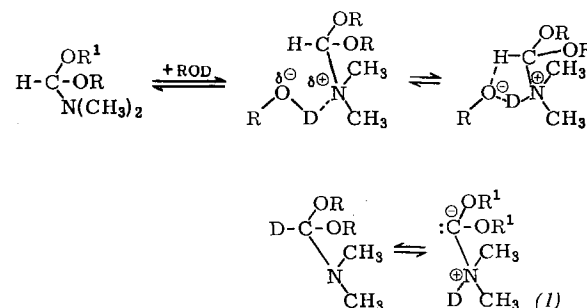
Von G. Simchen, S. Rebsdats und W. Kantlehner^[*]

Im Zusammenhang mit elektrophilen Substitutionen am Formylkohlenstoff von Orthoameisensäureamiden^[1] untersuchten wir die kinetische Acidität des Formylwasserstoffatoms durch H/D-Austauschreaktionen. Es ist bekannt, daß das H-Atom des Chloroforms in Gegenwart von Basen innerhalb einiger Stunden gegen Deuterium ausgetauscht werden kann^[2], während analoge Versuche an Orthoameisensäureestern negativ verliefen^[3]. Um so überraschender war es daher, daß N,N-Dialkylformamid-acetale – gelöst in Deuterioalkoholen – meist innerhalb weniger Minuten das Formylproton gegen Deuterium austauschen. Die Austauschgeschwindigkeit hängt von der Acidität des verwendeten Alkohols ab.

Bruttogeschwindigkeitskonstanten R⁺ (sec⁻¹) [4] beim H/D-Austausch an Amidacetalen mit deuterierten Alkoholen.

N,N-Dimethylformamid-	ROD R=	R ⁺
dimethylacetal	CH ₃	1,63 × 10 ⁻²
diäthylacetal	C ₂ H ₅	1,37 × 10 ⁻²
di-n-propylacetal	n-C ₃ H ₇	1,10 × 10 ⁻²
di-i-propylacetal	i-C ₃ H ₇	0,90 × 10 ⁻²
di-n-butylacetal	n-C ₄ H ₉	0,78 × 10 ⁻²

Die Austauschreaktion ließ sich NMR-spektroskopisch an Hand des verschwindenden CH-Protonen-Signals oder der Zunahme der Intensität des OH-Protonen-Signals des gebildeten Alkohols verfolgen. Wir nehmen an, daß die Austauschreaktion über ein Ylid (1) verläuft.



Wir fanden, daß auch Orthoameisensäure-trimethylester den Formylwasserstoff gegen Deuterium austauscht, wenn man Deuteriomethanol in Gegenwart deuterierter Schwefelsäure auf den Ester einwirken läßt.

Eingegangen am 17. Juli 1967 [Z 573]

[*] Dr. G. Simchen, Dr. S. Rebsdats und
Dipl.-Chem. W. Kantlehner
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14–16

[**] Zur kinetischen Acidität von Orthoameisensäure-Derivaten.

[1] H. Bredereck, G. Simchen u. E. Göckel, Angew. Chem. 76, 861 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 704 (1964); H. Bredereck, G. Simchen u. S. Rebsdats, Angew. Chem. 77, 507 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 523 (1965); H. Bredereck, G. Simchen u. H. Porkert, Angew. Chem. 78, 826 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 841 (1966).

[2] R. H. Sherman u. R. B. Bernstein, J. Amer. chem. Soc. 73, 1376 (1951); J. Hine, R. G. Peck jr. u. D. B. Oakes, ibid. 76, 827 (1954).

[3] S. Oae, W. Tagaki u. A. Ohno, J. Amer. chem. Soc. 83, 5063 (1961).

[4] A. A. Frost u. R. G. Pearson: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1964, S. 179.