

Wasserstoffsubstituierte Cyclotriphosphazene durch eine NH→PH-Tautomerisierung ^[1]

Von A. Schmidpeter und J. Ebeling^[*]

1-Amino-3-iminodiphosphazene^[**] kondensieren mit Verbindungen, die zwei nucleophil verdrängbare Substituenten am Zentralatom tragen, leicht zu sechsgliedrigen Phosphazenen-Heterocyclen^[2]. Aus Triphenylphosphit (2a) spaltet 1-Amino-3-imino-1,1,3,3-tetraphenyldiphosphazen (1) selektiv 2 mol Phenol ab. In gleicher Weise reagieren die Diphenylalkylphosphonite (2b)^[3] und (2c).

Die Produkte entsprechen in der Zusammensetzung den erwarteten Cyclotriphosphazadienen (3), zeigen jedoch nicht die dafür zu erwartende leichte Oxidierbarkeit. Sie werden durch Luftsauerstoff nicht verändert. Die in den ³¹P- und

für X = O in allen Fällen ausschließlich auf der rechten Seite liegt, sind alle bisher dargestellten Amino- und Iminoverbindungen des Phosphors der Oxidationsstufe +3 (X = N-) nur in der NH-, nicht in der Phosphazen-Form beständig^[4]. Die Verbindungen (4) sind daher auch die ersten bekannten wasserstoffsubstituierten Cyclophosphazene. Den die Phosphazan/Phosphazen-Tautomerie bestimmenden Faktoren gelten weitere Untersuchungen.

Arbeitsvorschrift:

In einem Kolben mit aufgesetzter Brücke wird ein Gemisch äquimolarer Mengen des Diphosphazens (1) und des Phosphonits (2) bei 0,2 Torr während einer Stunde langsam erhitzt. Das abgespaltene Phenol destilliert in die Vorlage. Der Rückstand wird aus Benzol oder Acetonitril umkristallisiert und ergibt das Cyclotriphosphazen (4) als farblose Nadeln mit 70–80 % Ausbeute.

Eingegangen am 25. November 1967 [Z 665]

[*] Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. J. Ebeling
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

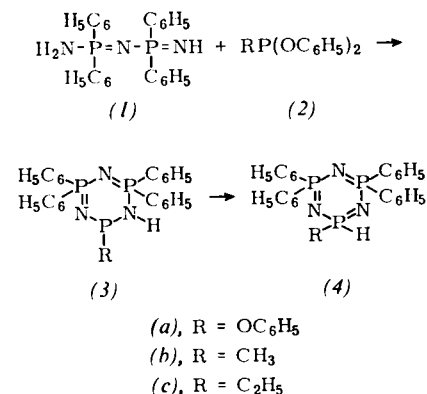
[**] IUPAC-Regeln für Phosphazene liegen noch nicht vor. Nach R. A. Shaw et al. (Chem. Reviews 62, 247 (1962)) kann (1) als 4-Amino-2,2,4,4-tetraphenyldiphosphazen bezeichnet werden.

[1] 15. Mitteilung über Phosphazene. – 14. Mitteilung: A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Chem. Ber. 101, 815 (1968).

[2] A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Angew. Chem. 79, 534 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 565 (1967).

[3] K_p = 88–89 °C/0,06 Torr, δ¹H (CH₃) = –0,88 ppm, δ³¹P = –178,5 ppm, J_{PC}H = 10,3 Hz, dargestellt in Anlehnung an eine Vorschrift in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1963, Bd. XII/1, S. 325.

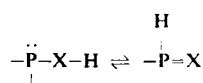
[4] H. Nöth u. L. Meinel, Z. anorg. allg. Chem. 349, 225 (1967)



	(4a)	(4b)	(4c)
Darstellungstemperatur (°C)	100–200	50–100	60–120
Fp (°C)	153	152	127–129
ν _{PH} (cm ^{–1})	2410 m 2350 Sch	2360 m 2310 Sch	2350 m 2300 Sch
Chemische Verschiebungen (ppm)			
δ ³¹ P(Ph ₂ P)	–14,5	–12,9	–15,5
(RHP)	–5,8; Dublett	–6,9; Dublett	–12,5; Dublett
δ ¹ H(PH)	–7,36; Doppeltriplett	–7,65; 2:3:4 Linien	–7,58; 2:3:3 Linien
(R)	–7,05; Pseudosingulett	–1,57; 2:2:3 Linien	–1,72; Multiplett (CH) –1,03; Doppeltriplett (CH ₃)
Spin-Spin-Kopplungen (Hz)			
J _{PH}	676	509	506
J _{PNPH}	10,0	3,9	4,6 (?)
J _{HCPH}		2,8	6,4 (?)
J _{PCH}		15,1	ca. 14
J _{PNPCH}		2,0	1,8 (?)
J _{HCCH}			ca. 7
J _{PCCH}			ca. 22

¹H-NMR-Spektren auftretenden Kopplungen, besonders die hohe PH-Kopplung, zeigen eindeutig, daß es sich um die Tautomeren (4) handelt, die aus (3) durch Wanderung des Protons vom Stickstoff zum Phosphor hervorgegangen sind. Eine (unmittelbare) PH-Kopplung ist von stickstoffverbundenem Phosphor bislang nicht bekannt. Jedoch lassen sich Werte für die Kopplungskonstante nach J_{PH} ≈ 100 (Σγ_S–3) Hz abschätzen. γ_S sind dabei die Elektronegativitäten der außer dem Wasserstoff an den Phosphor gebundenen Substituenten. Die Übereinstimmung der so errechneten Werte [für (4a): 670 Hz, für (4b) und (4c): 570 Hz] mit den gemessenen darf als Bestätigung der Struktur (4) gelten.

Während das Tautomeriegleichgewicht



Langsame Inversion am pyramidal gebundenen Stickstoff: Isolierung von diastereomeren 7-Chlor-7-azabicyclo[4.1.0]heptanen bei Raumtemperatur

Von Dorothee Felix und A. Eschenmoser^[*]

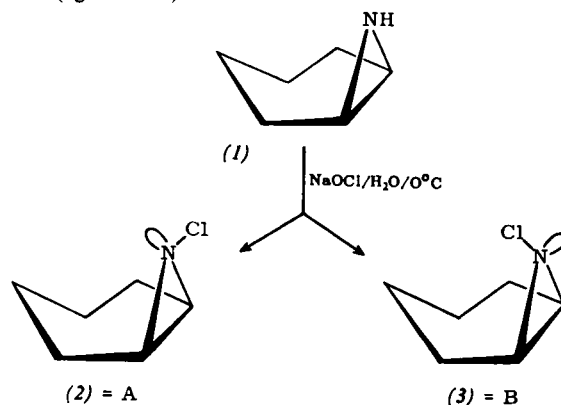
Die Frage nach der Existenz einer durch langsame Inversion am pyramidal gebundenen Stickstoff bedingten Stereoisomerie bei Raumtemperatur ist ein klassisches Problem der Stereochemie^[1]. Eine alte, ursprünglich auf einfachen Spannungsargumenten fußende Vermutung^[2], wonach diese Art Isomerie am ehesten bei hochgespannten Äthylenimin-Systemen zu finden sei, ist in jüngster Zeit durch NMR-spektroskopische Studien an N-Alkyl-aziridin^[3], Oxa-aziridin^[4] und Diaziridin^[5] Derivaten bestärkt, bzw. für das letztge-

nannte System in den Bereich der Gewißheit gerückt worden^[6]. Eine zusätzliche Arbeitshypothese für die Auffindung langsam invertierender Amine gründet sich heute auf das qualitative MO-formalistische Argument^[7], daß eine erhöhte σ -Elektronegativität der Liganden am Stickstoff mit einem erhöhten s-Anteil des nichtbindenden Stickstoff-Orbitals und damit – ceteris paribus – mit einer erhöhten Inversionsbarriere einhergehen sollte. Das nach bisherigen NMR-spektroskopischen Befunden am langsamsten invertierende Amin der acyclischen Reihe^[8] ist denn auch ein Derivat des Hydroxylamins^[9], und die Inversionsbarrieren bisher NMR-spektroskopisch untersuchter Oxa-aziridine und Diaziridine^[4,5] liegen höher als die entsprechender Aziridine. Indessen besteht bislang keine experimentelle Abgrenzung dieses induktiven Faktors gegenüber der Möglichkeit^[9,3e], daß die Repulsion der formal nicht bindenden Elektronenpaare des Stickstoffs und des benachbarten Heteroatoms (konjugative Destabilisierung) für die Erhöhung der Inversionsbarriere in solchen Systemen hauptverantwortlich sein könnte. Parallel zu experimentellen Untersuchungen über die strukturellen Voraussetzungen hoher Inversionsbarrieren bei Aminen^[10] sind wir im Zusammenhang mit Arbeiten anderer Zielsetzung auf das im Titel benannte Aziridin-System gestoßen; die dabei beobachtete Diastereomerie illustriert drastisch den Einfluß *N*-gebundener elektronegativer Heteroatome auf die Inversionsbarriere von Aminen.

Die *N*-Chlorierung^[11] des 7-Azabicyclo[4.1.0]heptans (*1*)^[12] mit Natriumhypochlorit in Wasser bei 0 °C liefert mit einer Rohausbeute von über 90 % ein Produkt, dessen dünn-schichtchromatographische Analyse (Kieselgel/Benzol-Äthylacetat/Jod) die Präsenz einer stabilen Hauptkomponente A und einer langsamer laufenden, labilen Nebenkompente B anzeigt. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentandithyläther) bei ca. 10 °C lassen sich die beiden Komponenten sauber trennen (Ausbeuteverhältnis A:B ca. 4:1) und durch anschließende rasche Destillation bei Raumtemperatur/0,05 Torr als verbrennungsanalytisch reine Flüssigkeiten gewinnen. Während auf solche Weise isolierte Proben der Komponente A dünn-schichtchromatographisch und NMR-spektroskopisch einheitlich sind, enthalten die Proben der labilen Komponente B geringe Mengen (NMR: ca. 5 %) der Komponente A. Die Verbindung A ist auch bei erhöhter Temperatur unverändert destillierbar (Kp 57–58 °C/11 Torr), die Komponente B indessen wandelt sich dabei je nach Erhitzungsdauer ganz oder teilweise in A um. Beide Verbindungen scheiden aus essigsaurer Kaliumjodidlösung ein Moläquivalent Jod aus und ergeben bei der Reduktion mit Natriumhydrogensulfit (in wässrigem Methanol/0 °C/10 min) das 7-Azabicyclo[4.1.0]heptan (*1*) zurück (Ausbeute 87 bzw. 72 %).

Auf Grund der Entstehungsweise, der thermischen Umwandlung von B in A, der Rückreduktion von B und A zu (*1*), sowie der in der Tabelle und den Abbildungen 1 und 2 wiedergegebenen analytischen und spektroskopischen Daten schließen wir, daß die Verbindungen A und B die beiden diastereomeren 7-Chlor-7-azabicyclo[4.1.0]heptane (*2*) und (*3*) sind. Wir nehmen dabei vorderhand an, daß dem labilen, dichter und stärker lichtbrechenden Isomeren B die vermutlich nichtklassisch gespanntere *endo*-Konfiguration (*3*) zukommt^[13]. Im NMR-Spektrum dieses Isomeren liegt das den beiden Brückenkopf-Wasserstoffen zuzuschreibende Multiplettsignal bei 2,1 ppm, d.h. um ca. 0,2 ppm^[14] bei höherem Feld als das entsprechende Multiplett im Spektrum des Isomeren A (vgl. Abb. 1). In Spektren von A/B-Gemischen sind diese Multipletts separat integrierbar, was eine einfache zeitliche Verfolgung der Inversion *B* → *A* ermöglicht. In Benzollösung (ca. 6 Gew.-% B) bei 29,5 °C folgt die Epimerisierung sauber dem Zeitgesetz 1. Ordnung mit einer spezifischen Geschwindigkeit von $k = 4,3 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ (Halbwertszeit 4,5 Std.). Die Umwandlung erfolgt unter diesen Bedingungen in etwa einem Tag vollständig, d.h. sie führt zu NMR-spektroskopisch einheitlichem Isomeren A. Die Vollständigkeit und Einheitlichkeit dieser Umwandlung läßt sich auch aus der zeitlichen Änderung des IR-Spektrums erkennen, in welchem sich die beiden Isomeren vor allem durch Lage

und Intensität einer der (N–Cl)-Streckschwingung zuzuordnenden Bande um 600 cm⁻¹ sehr deutlich unterscheiden^[14] (vgl. Abb. 2).



	Isomer A	Isomer B
n_D^{21}	1,4954	1,5105
d_4^{23}	1,103	1,146
λ_{max} (nm) [ε] in Isooctan	257 [330]	260 [420]
m^+/e	133 ($M^+ / ^{37}\text{Cl} / 1,5 \%$), 131 ($M^+ / ^{35}\text{Cl} / 0,9 \%$), 96 (45 %), 82 (25 %), 81 (11 %), 79 (17 %), 77 (26 %), 69 (67 %), 68 (43 %), 67 (23 %), 56 (28 %), 55 (23 %), 54 (21 %), 43 (17 %), 42 (71 %), 41 (100 %)	133 ($M^+ / ^{37}\text{Cl} / 1 \%$), 131 ($M^+ / ^{35}\text{Cl} / 1 \%$), 96 (60 %), 82 (19 %), 81 (10 %), 79 (17 %), 77 (25 %), 69 (88 %), 68 (52 %), 67 (27 %), 56 (12 %), 55 (28 %), 54 (25 %), 43 (19 %), 42 (100 %), 41 (35 %)

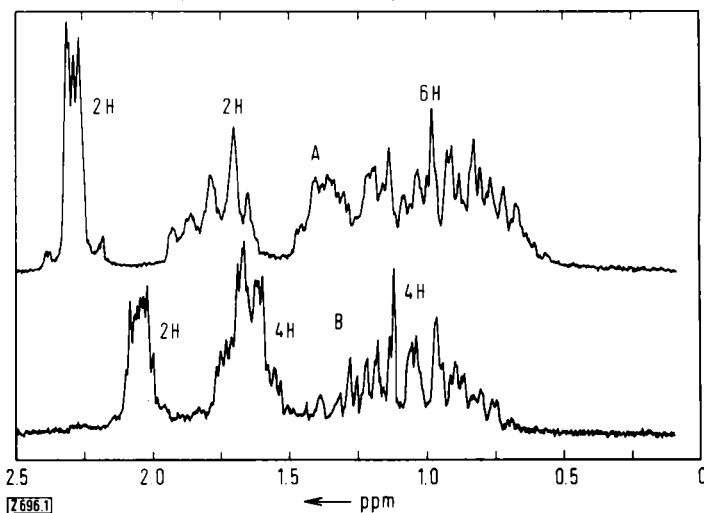


Abb. 1. NMR-Spektren von A und B, Varian H-100, in Deuterio-benzol, 20 °C.

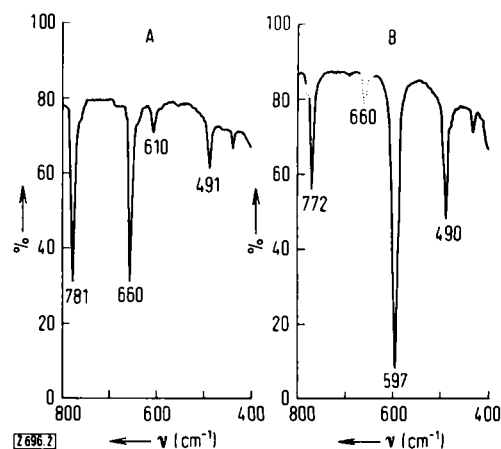


Abb. 2. IR-Spektren von A und B, ohne Lösungsmittel, KBr-Zelle.

Unseres Wissens handelt es sich im vorliegenden Beispiel um den ersten, durch Isolierung demonstrierten Fall einer „freiwilligen“^[1b] Stickstoffinversions-Stereoisomerie bei Raumtemperatur^[**]. Der Tatbestand scheint durch eine glückliche Kumulation des Einflusses von solchen Faktoren zustande zu kommen, von welchen man eine Erhöhung der Stickstoff-Inversionsbarriere erwarten würde, nämlich die im Dreiring gegenüber dem pyramidalen Grundzustand erhöhte Ringspannung des planaren Inversionsübergangszustandes, der im Vergleich zu einem normalen Amin im Dreiring höhere und möglicherweise durch den induktiven Einfluß des Chlors zusätzlich erhöhte *s*-Charakter des nichtbindenden Stickstoff-orbitals, sowie die durch die Nachbarschaft der formal nichtbindenden Elektronenpaare des Stickstoffs und Chlors entstehende *konjugative Destabilisierung* des planaren Inversionsübergangszustandes gegenüber dem pyramidalen Grundzustand. Im Strukturtyp der am Stickstoff elektronegativ substituierten Aziridine^[15] bietet sich offenbar ein besonders geeignetes Modellsystem zum experimentellen Studium des Einflusses dieser Faktoren auf die Stickstoffinversion an. Versuche in dieser Richtung sind nebst der Ermittlung weiterer Eigenschaften des Diastereomerenpaares A/B und der kinetischen Bestimmung der zugehörigen Inversions-Aktivierungsparameter im Gange^[16].

Eingegangen am 17. Januar 1968 [Z 696]

[*] Dr. Dorothee Felix und Prof. A. Eschenmoser
Organisch-Chemisches Laboratorium der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-8006 Zürich, Universitätsstraße 6 (Schweiz)

[1] [a] J. Meisenheimer, L. Angermann, O. Flinze u. E. Vieweg, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1744 (1924); [b] V. Prelog u. P. Wieland, Helv. chim. Acta 27, 1127 (1944).

[2] J. Meisenheimer u. Liang-Han Chai, Liebigs Ann. Chem. 539, 70 (1939); R. Adams u. T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. 61, 2465 (1939); J. D. C. Mole u. E. E. Turner, Chem. and Ind. 17, 582 (1939); P. Maitland, Ann. Rept. Chem. Soc. London 36, 239 (1939); J. F. Kincaid u. F. C. Henriques Jr., J. Amer. chem. Soc. 62, 1474 (1940).

[3] [a] A. T. Bottini u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 80, 5203 (1958); A. Loewenstein, J. F. Neumer u. J. D. Roberts, ibid. 82, 3599 (1960); [b] H. S. Gutowsky, Ann. N.Y. Acad. Sci. 70, 786 (1958); [c] Th. J. Bardos, C. Szantay u. C. K. Nevada, J. Amer. chem. Soc. 87, 5796 (1965); [d] F. A. L. Anet u. J. M. Osyany,

ibid. 89, 352 (1967); [e] F. A. L. Anet, R. D. Trepka u. D. J. Cram, ibid. 89, 357 (1967).

[4] W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 79, 5739 (1957).

[5] A. Mannschreck, R. Radeglia, E. Gründemann u. R. Ohme, Chem. Ber. 100, 1778 (1967).

[6] Über eine andere Art sterischer Inversionsbehinderung vgl. W. N. Speckamp, U. K. Pandit u. H. O. Huisman, Tetrahedron Letters 1964, 3279; W. N. Speckamp, U. K. Pandit, P. K. Korver, P. J. van der Haak u. H. O. Huisman, Tetrahedron 22, 2413 (1966).

[7] H. A. Bent, Chem. Revs. 61, 275 (1961).

[8] Über die Inversionsgeschwindigkeiten acyclischer tert. Amine vgl. M. Saunders u. F. Yamada, J. Amer. chem. Soc. 85, 1882 (1963); M. Saunders in: NMR in Biological Systems. Pergamon Press, London 1967, S. 85.

[9] D. Griffith u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 87, 4089 (1965).

[10] Unveröffentlichte Arbeiten von Th. Navratil, ETH.

[11] A. F. Graefe u. R. F. Meyer, J. Amer. chem. Soc. 80, 3939 (1958).

[12] O. E. Paris u. P. E. Fanta, J. Amer. chem. Soc. 74, 3007 (1952); darstellbar nach F. W. Fowler, A. Hassner u. L. A. Levy, ibid. 89, 2077 (1967).

[13] N. L. Allinger, J. Amer. chem. Soc. 79, 3443 (1957); vgl. E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal u. G. A. Morrison: Conformational Analysis. Interscience, New York 1965, S. 172.

[14] Die AB-Dubletts der Methylenprotonen des 1-Chlor-2,2-dimethylaziridins liegen bei 1,57 und 1,77 ppm (Deuteriobenzol, Raumtemperatur). Im IR-Spektrum zeigt dieses Chloraziridin-Derivat eine intensive, der (N-Cl)-Streckschwingung zuzuordnende Bande bei 600 cm⁻¹ (unveröffentlichte Beobachtungen von J. Schreiber, ETH). Bezüglich der Lage von (N-Cl)-Streckschwingungsbanden im IR-Spektrum, vgl. z.B. G. E. Moore u. R. M. Badger, J. Amer. chem. Soc. 74, 6076 (1952).

[**] Anmerkung bei der Korrektur: Offenbar nicht (!) – Vgl. S. J. Brois, J. Amer. chem. Soc. 90, 508 (1968); ferner die NMR-Studie an N-Chlor- und N-Bromaziridinen von J. M. Lehn u. J. Wagner, Chem. Commun. 1968, 148 und die Arbeit über die Inversionsbarriere des N,N-Dibenzyl-trichlormethan-sulfenamids von M. Raban, Chem. Commun. 1967, 1017.

[15] Vgl. den in [3e] gegebenen Kommentar über das NMR-Spektrum des unsubstituierten N-Chloraziridins.

[16] Diese Arbeit wurde von der Firma Firmenich et Cie., Genf, unterstützt. Wir danken Frl. I. Buhrow für experimentelle Mitarbeit.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

9. Chemikertreffen Lyon – Tübingen

Vom 27.–29. September 1967 fand in Tübingen das 9. Chemikertreffen Lyon-Tübingen auf Einladung der Tübinger Chemiedozenten statt. Es wurden 3 Plenar- und 25 Kurzvorträge gehalten.

Aus den Vorträgen:

Die Struktur einiger Fluoride, Oxide und Oxidfluoride: der RbNiCrF₆-Typ

Von D. Babel (Vortr.), G. Pausewang und W. Viebahn^[*]

In Oxidsystemen existieren Verbindungen AM₂O₆, die unter Halbbesetzung der A-Kationenlage im Perowskit-Gitter kristallisieren, z.B. CaNb₂O₆ = Ca_{0,5}NbO₃. Für entsprechende Fluoride A^IM^{II}M^{III}F₆ (A^I = große Alkali-Ionen: M^{II}, M^{III} = kleine Ionen, vor allem aus der 1. Übergangsreihe)

wurde zunächst eine analoge Struktur erwartet, da ja schon viele der in Frage kommenden Komponenten, z.B. KNiF₃ + CrF₃, selbst im Perowskit-Gitter oder in damit nahe verwandten Strukturen kristallisieren.

Durch Erhitzen stöchiometrischer Mischungen der binären Fluoride AHF₂ + MF₂ + M^IF₃ in inerter Atmosphäre wurde eine Anzahl von neuen Verbindungen A^IM^{II}M^{III}F₆ hergestellt (A^I = K, Rb, Cs; M^{II} = Mg, Ni, Cu, Co, Fe, Mn; M^{III} = Al, Ga, Cr, Fe, V). Die Röntgenstrukturuntersuchung an den Kristallpulvern zeigte aber, daß keine Perowskite vorliegen, sondern ein eigener, kubisch-flächenzentrierter Strukturtyp (RbNiCrF₆-Typ).

Auch zahlreiche Oxide A^IM^VM^{VI}O₆ mit A^I = K, Rb, Cs sowie Oxidfluoride haben diese Struktur, deren Beziehungen zum Perowskit-Typ einerseits und zum Pyrochlor-Typ andererseits aufgezeigt werden.

[*] Dr. D. Babel, Dr. G. Pausewang und Dipl.-Chem. W. Viebahn
Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33