

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

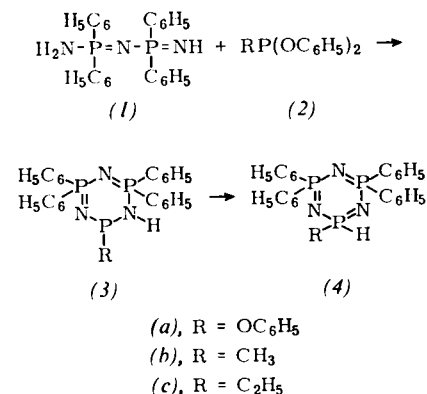
[**] IUPAC-Regeln für Phosphazene liegen noch nicht vor. Nach R. A. Shaw et al. (Chem. Reviews 62, 247 (1962)) kann (1) als 4-Amino-2,2,4,4-tetraphenyldiphosphazen bezeichnet werden.

[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.

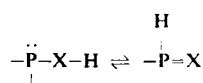
[4] H. Nöth u. L. Meinel, Z. anorg. allg. Chem. 349, 225 (1967)



	(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-