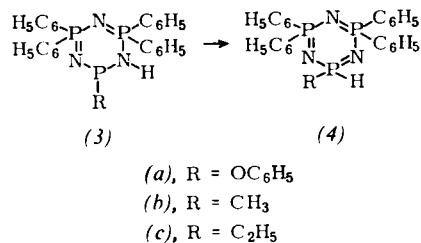
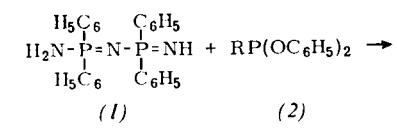


Wasserstoffsubstituierte Cyclotriphosphazene durch eine NH \rightarrow PH-Tautomerisierung [1]

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

1-Amino-3-iminodiphosphazene^{1,2,3} kondensieren mit Verbindungen, die zwei nucleophil verdrängbare Substituenten am Zentralatom tragen, leicht zu sechsgliedrigen Phosphazenheterocyclen^[2]. Aus Triphenylphosphit (2a) spaltet 1-Amino-3-imino-1,1,3,3-tetraphenyl-diphosphazenen (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 ^{31}P - 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-tetraphenylidiphosphazenen 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).

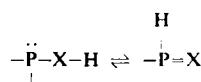
[3] $Kp = 88-89 \text{ }^{\circ}\text{C} / 0,06 \text{ Torr}$, $\delta^1\text{H} (\text{CH}_3) = -0,88 \text{ ppm}$, $\delta^{31}\text{P} = -178,5 \text{ ppm}$, $J_{\text{PCH}} = 10,3 \text{ Hz}$, dargestellt in Anlehnung an eine Vorschrift in *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie*. Thieme, Stuttgart 1963, Bd. XII/1, S. 325.

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

	(4a)	(4b)	(4c)
Darstellungs-temperatur (°C)	100–200	50–100	60–120
Fp (°C)	153	152	127–129
vPH (cm ⁻¹)	2410 m 2350 Sch	2360 m 2310 Sch	2350 m 2300 Sch
Chemische Verschiebungen (ppm)			
$\delta^{31}\text{P}(\text{Ph}_2\text{P})$ (RHP)	–14,5	–12,9	–15,5
$\delta^1\text{H}(\text{PH})$ (R)	–5,8; Dublett –7,36; Doppeltriplett –7,05; Pseudosingulett	–6,9; Dublett –7,65; 2:3:4 Linien –1,57; 2:2:3 Linien	–12,5; Dublett –7,58; 2:3:3 Linien –1,72; Multiplett (CH ₃) –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 stickstoffverbindenem Phosphor bislang nicht bekannt. Jedoch lassen sich Werte für die Kopplungskonstante nach $J_{PH} \approx 100 (\Sigma \gamma_s - 3)$ 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-Systmen 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 letztege-