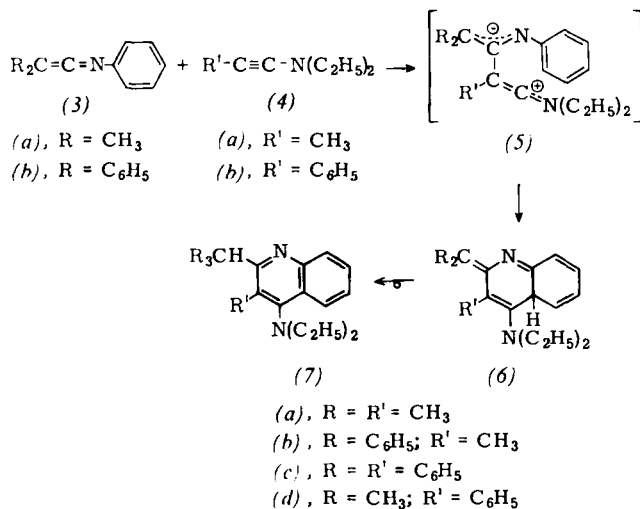
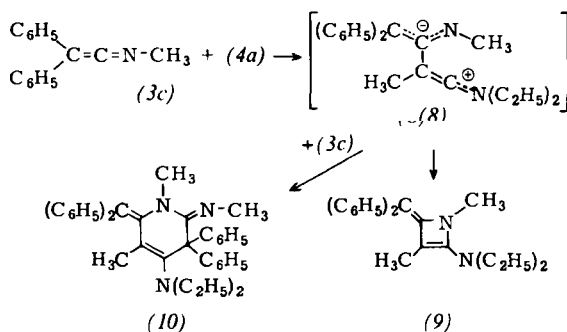


wirkungen der Substituenten auf das Verhalten von (2b) bei Cycloadditionen zu studieren.

Hier soll die schrittweise polare Cycloaddition von *N*-methyl- und *N*-phenylsubstituierten Ketenimininen an die stark nucleophilen Inamine (Alkylamine) beschrieben werden. Wir fanden, daß die *N*-Phenylketenimine (3a) und (3b) sich an die Inamine (4a) und (4b) bei Raumtemperatur in Äther oder Acetonitril zu den 4-Aminochinolin-Derivaten (7a)–(7d) als einzigen isolierbaren Addukten cycloaddieren. Diese Reaktion bietet eine einfache Möglichkeit zur Synthese von 4-Aminochinolin.



Im Gegensatz dazu reagieren *N*-Methyl-diphenylketenimin (3c) und (4a) in Acetonitril nur sehr langsam (7 Tage) miteinander zum 1 : 1- und 2 : 1-Addukt, denen wir vor allem aufgrund der Massenspektren die Strukturen eines 2-Diäthylamino-1,3-dimethyl-4-diphenylmethylen-azet-2-ins (9) bzw. eines substituierten 4-Amino-2-imino-tetrahydropyridins (10) zuordnen.



Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante beschleunigen die Reaktionen. So dauert die Bildung von (7d) in Äther etwa drei Tage, in Acetonitril nur 6–7 Std. Alle diese Cycloadditionen verlaufen aber weit langsamer als die entsprechenden Reaktionen mit Ketenen^[3]. Die Reaktivität entspricht etwa dem „Vinylum“-Charakter des Kumulens:



Unsere Beobachtungen sind mit einem Reaktionsverlauf über die stabilisierten 1,4-Dipole (5) oder (8) im Einklang, die zum sechsgliedrigen Ring (6) bzw. zum viergliedrigen Ring (9) cyclisieren. (8) kann auch von einem weiteren Molekül Ketenimin als (10) abgefangen werden.

2-Benzhydryl-4-diäthylamino-3-phenylchinolin (7c)

Eine Mischung von 0.329 g (1.9 mmol) (4b) und 0.431 g (1.6 mmol) (3b) in 10 ml Acetonitril wurden unter Stickstoff bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach 10 Std. konnten 0.318 g kristallines (7c) abfiltriert werden. Eindampfen des Filtrats und Umkristallisieren des Rückstandes aus Äther/Pentan steigerte die Ausbeute auf insgesamt 0.431 g (61%).

Eingegangen am 4. Januar 1971 [Z 333]

[*] Prof. Dr. L. Ghosez und C. de Perez
Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse
Université de Louvain, Naamsestraat 96
B-3000 Louvain (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds de la Recherche Fondamentale Collective unterstützt.

[1] A. Roussel, E. Cossement u. L. Ghosez, unveröffentlicht; M. Rey, S. Roberts, A. Dieffenbacher u. A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 53, 417 (1970); W. T. Brady, R. Roe Jr., E. F. Hoff u. F. H. Parry, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 146 (1970); W. T. Brady, F. H. Parry, R. Roe Jr. u. E. F. Hoff Jr., *Tetrahedron Lett.* 1970, 819; P. R. Brook, T. M. Harrison u. A. J. Duke, *Chem. Commun.* 1970, 589; M. Rey, S. Roberts, A. S. Dreiding, A. Roussel, H. Vanlierde u. L. Ghosez, noch unveröffentlicht; L. Ghosez, R. Montaigne, A. Roussel, H. Vanlierde u. P. Mollet, *Tetrahedron*, im Druck.

[2] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 781 (1969).

[3] M. Delaunois u. L. Ghosez, *Angew. Chem.* 81, 33 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 72 (1969); M. E. Kuehne u. P. J. Sheehan, *J. Org. Chem.* 33, 4406 (1968).

Anionen aus Phosphan-Komplexen: Deprotonierung mit PH_2^-

Von Gerd Becker und E. A. V. Ebsworth^[1]

Die Komplexverbindungen $(\text{PH}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ und $[\text{P}_2\text{H}_4\text{Mo}(\text{CO})_4]$ reagieren mit Kalium in flüssigem Ammoniak, wobei anscheinend auch Anionen des Typs $[(\text{PH}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_4]^{2-}$ entstehen; zumindest im erstgenannten Fall ist das Reak-

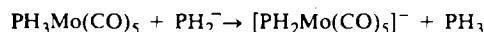
Verb.	Fp (°C) (Ausb. (%))	m/e	UV [b]	NMR [c]
(7a)	[a] (85)	256(M ⁺)	314 (4.12) 309 (3.17) 223 (44.7)	1.05(6 Methyl-H/t); 1.35(6 Methyl-H/d); 2.45(3 Methyl-H/s); 3.32(4 Methylen-H + 1 Methin-H/m); 7.40 (2 arom. H/m); 7.90 (2 arom. H/m)
(7b)	137–139 (67)	380(M ⁺)	322 (5.2) 309 (4.17) 234 (52.7)	1.01(6 Methyl-H/t); 2.38(3 Methyl-H/s); 3.30(4 Methylen-H/q); 5.92(1 Methin-H/s); 7.45(12 arom. H/m); 8.0(2 arom. H/m)
(7c)	156 (61)	442(M ⁺)	322 (4.5) 234 (54.2)	0.92(6 Methyl-H/t); 2.87(4 Methylen-H/q); 5.45(1 Methin-H/s); 7.00–8.3(19 arom. H/m)
(7d)	69.4 (52)	318(M ⁺)	320 (4.33) 230 (46.4)	0.95(6 Methyl-H/t); 1.23(6 Methyl-H/d); 2.90(4 Methylen-H + 1 Methin-H/m); ≈ 7.40 (7 arom. H/m); ≈ 8.10 (2 arom. H/m)
(9)	137.3 (35)	318(M ⁺) 207 205 113	–	0.83(6 Methyl-H/t); 2.13(3 Methyl-H/s); 3.20(4 Methylen-H/q); 3.26(3 Methyl-H/s); ≈ 7.30(10 arom. H/m)
(10)	180.8 (34)	525(M ⁺) 455 318 207	–	0.50(6 Methyl-H/t); 1.66(3 Methyl-H/s); 2.30(2 Methylen-H/q); 2.70(3 Methyl-H + 2Me- thylen-H/s + q); 3.22 (3 Methyl-H/s); 6.80– 7.70(20 arom. H/m)

[a] Kp = 140–142°C/0.7–0.9 Torr.

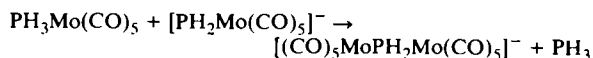
[b] λ_{max} (nm), $\epsilon \cdot 10^{-3}$ (in Cyclohexan).

[c] δ -Werte, TMS intern (in CDCl_3).

tionsgeschehen jedoch kompliziert und sind die Produkte schwierig zu charakterisieren. Wir haben nun gefunden, daß Phosphan-Komplexe durch Einwirkung von Kaliumphosphid in Dimethyläther deprotoniert werden können: Pentacarbonylphosphanmolybdän(0) z. B. setzt sich mit KPH_2 (Molverhältnis 1:1) bei 0°C innerhalb 1 Std. quantitativ um: während dabei Phosphan frei wird, läßt sich schließlich aus der Lösung ein gelbes Salz der Zusammensetzung $\text{K}[\text{PH}_2\text{Mo}(\text{CO})_5]$ isolieren.



Kalium-pentacarbonylphosphidomolybdat(0) wurde durch Elementaranalyse sowie aufgrund seiner IR- und NMR-Spektren [$J(\text{HP}) = 160.5 \text{ Hz}$; $\tau_{\text{PH}} = 10.36$ in $(\text{CH}_3)_2\text{O}$] identifiziert. Ein Überschuß an $\text{PH}_3\text{Mo}(\text{CO})_5$ hat eine weitere Reaktion nach



zur Folge, und es bildet sich der zweikernige Anionenkomplex μ -Phosphido-bis(pentacarbonylmolybdat(0))^[1]. Im ¹H-NMR-Spektrum dieses Reaktionsprodukts [$J(\text{HP}) = 249.3 \text{ Hz}$; $\tau_{\text{PH}} = 8.69$ in $[\text{D}_6]$ -Aceton) ordnen wir Signale geringerer Intensität einer verwandten Verbindung wie $[\text{PH}_3\text{Mo}(\text{CO})_4\text{PH}_2\text{Mo}(\text{CO})_5]^-$ zu, worauf aus der Freisetzung von wenig CO zu schließen ist.

Das Salz $\text{K}[\text{PH}_2\text{Mo}(\text{CO})_5]$ reagiert langsam mit Methylchlorid, und man erhält in 50% Ausbeute $\text{CH}_3\text{PH}_2\text{Mo}(\text{CO})_5$ (spektroskopisch durch Vergleich mit den Spektren authentischer Proben bestimmt). Reaktionen mit Trimethylchlorsilan und mit Acetylchlorid führen zu Produktgemischen $\text{R}_n\text{PH}_{3-n}\text{Mo}(\text{CO})_5$ ($\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - bzw. $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$ -).

Der Monomethylphosphan-Komplex $\text{CH}_3\text{PH}_2\text{Mo}(\text{CO})_5$ ^[2] läßt sich in analoger Weise mit PH_2^- deprotonieren; 83% des nach $\text{CH}_3\text{PH}_2\text{Mo}(\text{CO})_5 + \text{PH}_2^- \rightarrow [\text{CH}_3\text{PHMo}(\text{CO})_5]^- + \text{PH}_3$

zu erwartenden PH_3 wurde neben wenig CH_3PH_2 (17%) gefunden. Ein Überschuß des zu protonierenden Reaktanden ergibt auch in diesem Fall ein verbrücktes Anion, nämlich $[(\text{CO})_5\text{MoPH}(\text{CH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_5]^-$.

Ähnliche Resultate haben wir auch mit $(\text{PH}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ und KPH_2 erhalten.

Eingegangen am 24. November 1970 [Z 334]

[*] Dr. G. Becker

Institut für Anorganische Chemie der Universität
75 Karlsruhe 1, Postfach 6380

Prof. Dr. E. A. V. Ebsworth

Department of Chemistry, University of Edinburgh
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

[1] U. Klabunde, E. L. Muettterties u. R. Schunn, persönliche Mitteilung.

[2] E. A. V. Ebsworth u. G. C. Holywell, noch unveröffentlicht.

Reaktionen des Dischwefeldifluorids mit Fluorsulfonsäure, Oleum, Bortrifluorid und Arsenpentafluorid

Von Fritz Seel, Volker Hartmann, Imre Molnar, Rudolf Budenz und Willy Gombler^[1]

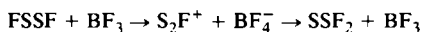
Beide Isomere des Dischwefeldifluorids, SSF_2 und FSSF , lösen sich in tiefgekühlter Fluorsulfonsäure sowie in anhydridhaltiger Schwefelsäure (verwendet wurde 30-proz. Oleum) mit tiefgelber Farbe, die sich auch bei längerem Aufbewahren der Lösungen bei -80°C nicht ändert. Beim Erwärmen werden die Lösungen schon vor Erreichen der Raumtemperatur zunächst grün, hierauf tiefblau und schließlich nach 1 Std. bei Raumtemperatur braunrot. Durch UV- und ESR-spektrometrische Untersuchungen ließ sich zeigen, daß die blauen und braunen Lösungen alle aus Schwefel-Kationen bestehenden Teilchen enthalten, die in Lösungen von elementarem Schwefel in Oleum gefunden worden sind^[1-7]. In 100-proz. Schwefelsäure und mit S_2Cl_2 können derartige Lösungen nicht herge-

stellt werden. Außerdem wurde gefunden, daß bei der Umsetzung von S_2F_2 mit HSO_3F Disulfurylfluorid und Thionylfluorid gebildet werden, welche auch bei der Umsetzung von SF_4 mit HSO_3F entstehen.

Tabelle. Angaben über komplexe Kationen des Schwefels.

$\bar{\nu}_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$	g-Faktor in Oleum	Zuordnung, Farbe
10 600 } [7] ... 13 900 }	2.0260 [1, 2, 5, 7]	S_8^+ braunrot [7]
17 000 [3, 4, 6, 7] 25 000 [4, 7] 30 000 [3, 4, 6, 7]	2.0131 [1, 2, 5, 7]	S_4^+ tiefblau [7] S_8^{2+} gelb [7] S_4^{2+} farblos [6, 7]

IR-spektroskopisch läßt sich nachweisen, daß SSF_2 und BF_3 als Gase nebeneinander beständig sind, nicht aber FSSF und BF_3 . Auf einer mittels flüssigen Stickstoffs gekühlten AgCl -Scheibe konnte eine nur bei tiefer Temperatur stabile Verbindung (1) aus S_2F_2 und BF_3 kondensiert werden, welche die IR-Banden des Tetrafluorborat-Ions bei 1040 bis 1080 cm^{-1} und eine charakteristische Bande bei 830 cm^{-1} aufweist. AsF_5 reagiert mit S_2F_2 bereits unterhalb -100°C im Molverhältnis 1:1 zu einer Verbindung (2), die ebenfalls eine neue IR-Bande bei 850 cm^{-1} und die charakteristischen Banden von AsF_6^- zeigt. Offensichtlich besitzen (1) und (2) die salzartigen Strukturen $\text{S}_2\text{F}^+\text{BF}_4^-$ und $\text{S}_2\text{F}^+\text{AsF}_6^-$. Im Einklang mit dieser Auffassung ist, daß BF_3 die Umwandlung von FSSF in SSF_2 katalysiert:



Bemerkenswert erscheint, daß die Bande $\nu_3(\text{F}_{1u})$ des AsF_6^- -Ions in zwei Teilbanden bei 691 und 662 cm^{-1} aufgespalten ist: Dies deutet auf eine Erniedrigung der Symmetrie des Ions durch Bildung von Fluoro-Brücken. Hierauf weist auch die Breite der Bande bei 850 cm^{-1} , die offenbar der S-F-Valenzschwingung des S_2F^+ -Ions zuzuordnen ist. Wahrscheinlich überdeckt diese breite und intensive Bande die Absorption, die der S-S-Schwingung zuzuteilen ist. (Die Maxima der SF- und SS-Valenzbanden von SSF_2 sind nur 8 cm^{-1} voneinander entfernt.)

(2) wird beim Erwärmen zunächst mißfarben ockergelb, beim Erhitzen auf 100°C oder in Gegenwart von AsF_5 schon bei Raumtemperatur tiefblau und bei zunächst stärkerem Erhitzen schließlich tiefrot. Im Hinblick auf das Aussehen und die intensive Lichtabsorption ähneln das blaue ($\bar{\nu}_{\text{max}} = 17000 \text{ cm}^{-1}$) und die Gillespie und Passmore^[8] durch Umsetzung von Schwefel mit AsF_5 dargestellt haben. Es handelt sich jedoch um Stoffgemische, in denen sich IR- und NMR-spektrometrisch das rote Produkt den Verbindungen $\text{S}_8\{\text{AsF}_6\}_2$ und $\text{S}_{16}\{\text{AsF}_6\}_2$, $\text{SF}_4 \cdot \text{AsF}_5 = \text{SF}_3^+\text{AsF}_6^-$ (3) ($\bar{\nu}_{\text{SF}} = \bar{\nu}_3(\text{E}) = 926 \text{ cm}^{-1}$; $\delta_{\text{FS}} = -30 \text{ ppm}$ von CFCl_3 in SO_2 -Lösung) und ESR-spektrometrisch das blaue und das braunrote Radikalion des Schwefels nachweisen lassen. Die Zersetzung von (2) unterscheidet sich also von der Disproportionierung des Dischwefeldifluorids in Schwefel und SF_4 dadurch, daß anstelle des molekularen Schwefels komplexe Schwefel-Kationen entstehen, weil das primär entstehende sehr stabile AsF_6^- -Ion als Ladungsträger erhalten bleibt. Aus dem Befund, daß bei der Zersetzung von (2) kein freies AsF_5 erzeugt wird, ist zu schließen, daß als Zersetzungsprodukt neben (3) vorwiegend $\text{S}_4\{\text{AsF}_6\}_2$ (4) gebildet wird:

[*] Prof. Dr. F. Seel, Dipl.-Chem. V. Hartmann, I. Molnar, R. Budenz und W. Gombler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
66 Saarbrücken

[1] D. M. Gardner u. G. K. Fraenkel, J. Amer. Chem. Soc. 78, 6411 (1956).

[2] D. J. E. Ingram u. M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. 1957, 2437.

[3] M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. 1957, 2440.

[4] H. Lux u. E. Böhm, Chem. Ber. 98, 3210 (1965).

[5] D. A. C. McNeil, M. Murray u. M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. A 1967, 1019.

[6] P. J. Stephens, Chem. Commun. 1969, 1496.

[7] W. F. Gigg, Chem. Commun. 1970, 852.

[8] R. J. Gillespie u. J. Passmore, Chem. Commun. 1969, 1333.