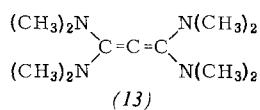
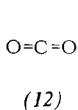
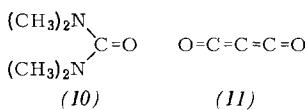
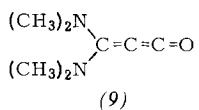


Cumulogen des Methantetraamins. Auch cumulogen Phosphorhydride sind bekannt^[2]



Synthese von (4):

Zur Lösung von 2.5 g (0.02 mol) (1) und 5.6 ml (0.04 mol) Triäthylamin in 50 ml Diäthyläther unter Stickstoff werden bei -20°C während 10 min unter Rühren 2.3 g (0.02 mol) Thiophosgen in 20 ml Äther getropft. Das Rühren wird bis zum Erwärmen auf Raumtemperatur (nach ca. 30 min) fortgesetzt. Nach Filtration des Reaktionsgemisches wird das Filtrat im Vakuum eingeengt bis Kristallisation eintritt. Umkristallisation aus Äther oder Hexan mit Spuren Dichlormethan ergibt 0.51 g (15%) (4).

Eingegangen am 1. Juli 1974 [Z 103]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 7694-51-1 / (2): 53352-49-1 / (4): 53352-50-4 / Thiophosgen: 463-71-8.

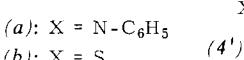
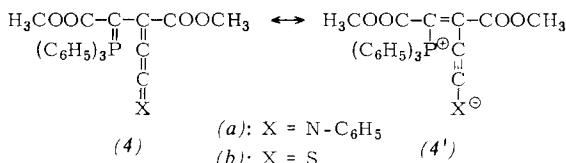
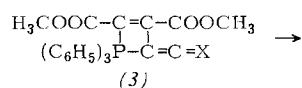
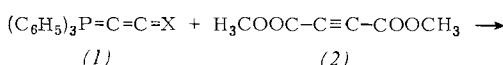
[1] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper u. D. Lach, Angew. Chem. 85, 581 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 566 (1973); H. G. Viehe u. Z. Janousek, ibid. 85, 837 (1973) bzw. 12, 806 (1973).

[2] C. N. Matthews u. G. H. Birum, Tetrahedron Lett. 1966, 5707; J. Amer. Chem. Soc. 90, 3842 (1968); H. J. Bestmann u. G. Schmid, Angew. Chem. 86, 274 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 273 (1974).

Synthese eines stabilen Alkyldenketenimins und eines Alkyldenethioketens

Von Hans Jürgen Bestmann, Günter Schmid und Dieter Sandmeier^[*]

Alkyldenketenimine sind bisher nur als nicht isolierbare, sehr reaktive Zwischenstufen^[1], Alkyldenethioketene noch gar nicht bekannt. Wir konnten nun die ersten stabilen Vertreter beider Verbindungsklassen durch Umsetzung von *N*-Phenyl-keteniminylden-triphenylphosphoran (1a)^[2] bzw. Thioketenilylden-triphenylphosphoran (1b)^[2] mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (2) synthetisieren.

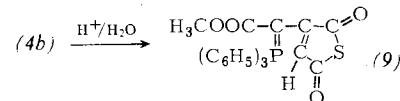
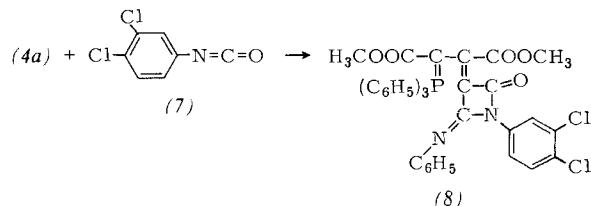
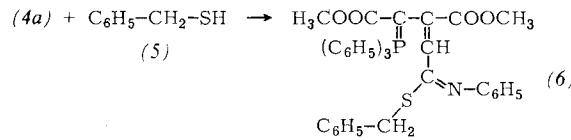


Wir nehmen an, daß aus den Verbindungen (1) und (2) zunächst die $1\lambda^5$ -Phospha-2-cyclobutene (3) entstehen, die durch Valenzisomerisierung in das rote *N*-Phenyl-alkylden-

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. G. Schmid und Dipl.-Chem. D. Sandmeier
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

tenimin (4a) bzw. das ockerfarbene Alkyldenethioketen (4b) übergehen^[3].

(4a): Ausbeute 70%. Fp 179–180 °C; IR: 2080 ($\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{N}}$), 1724, 1667 cm^{-1} (ν_{CO}); $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 6.20, 6.76$ (2 OCH_3); $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -16.88$ ppm^[4]; MS: M^+ 519. – (4b): Ausbeute 74%. Fp 170–171 °C; IR: 2000 ($\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{S}}$), 1720, 1690 cm^{-1} (ν_{CO}); $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 6.21, 6.68$ (2 OCH_3); $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -15.94$ ppm^[4]; MS: M^+ 460.



Die Stabilität der Verbindungen (4) läßt sich durch die Mesomeriemöglichkeit $(4) \leftrightarrow (4')$ erklären. (4a) ist reaktionsfähiger als (4b). Wir führen dies auf das Überwiegen der Grenzstruktur (4b') zurück, infolge der geringen Tendenz des Schwefels, Doppelbindungen einzugehen. (4a) setzt sich mit Phenylmethanthsol (5) zum Phosphoran (6) (Fp 118 °C, Zers.) um und reagiert mit 3,4-Dichlorphenylisocyanat (7) unter Cycloaddition zu (8) (Fp 215 °C, Zers.). Läßt man auf (4b) wäßrige Salzsäure einwirken, so entsteht das Thioanhydrid (9) (Fp 218 °C). Alle neuen Verbindungen ergeben die zu erwartenden molekülspektroskopischen Daten sowie korrekte Elementaranalysen.

Eingegangen am 8. Juli 1974 [Z 104]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 21385-80-8 / (1b): 17507-47-0 / (2): 762-42-5 / (3a): 53352-51-5 / (3b): 53352-52-6 / (4a): 53352-53-7 / (4a'): 53352-54-8 / (4b): 53352-55-9 / (4b'): 53352-56-0 / (5): 100-53-8 / (6): 53352-57-1 / (7): 102-36-3 / (8): 53352-58-2 / (9): 53466-50-5.

[1] H. J. Bestmann u. G. Schmid, Angew. Chem. 86, 479 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 473 (1974).

[2] H. J. Bestmann u. G. Schmid, Angew. Chem. 86, 274 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 273 (1974).

[3] H. J. Bestmann u. O. Rothe, Angew. Chem. 76, 569 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 512 (1964).

[4] Puls-Fourier-Transform-Spektren, aufgenommen mit PFT 100 der Fa. Jeol (Tokio), H_3PO_4 als interner Standard.

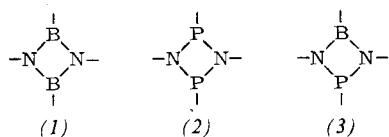
1,3,2,4-Diazaphosphaboretidine: Ein viergliedriger Bor-Stickstoff-Phosphor-Heterocyclus^[**]

Von Edgar Niecke und Wolfhelm Bitter^[*]

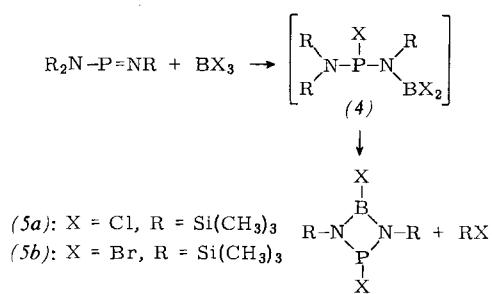
Heterocyclen des Typs (1) sowie (2) sind seit langem bekannt^[1].

[*] Dr. E. Niecke und Dipl.-Chem. W. Bitter
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Tammannstraße 4

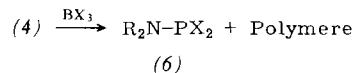
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



Bei Untersuchungen an „Phosphazenen“ mit ungewöhnlicher Koordinationszahl des Phosphors^[2] ist uns nun durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan^[3] mit Borhalogeniden die Synthese cyclischer Verbindungen des neuen Typs (3) gelungen.



Die Annahme eines Iminophosphan-Bortrihalogenid-Adduktes (4) als Zwischenprodukt dieser Reaktion stützt sich auf die in einer Nebenreaktion gebildeten Bis(trimethylsilyl)amino-dihalogenphosphane (6)^[4], die entweder aus (4) direkt oder durch Einwirkung von Borhalogenid entstehen könnten.



Die 1,3,2,4-Diazaphosphaboretidine (5) sind bei Feuchtigkeitsausschluß stabil, die entsprechenden Dihalogenphosphane (6) verlieren bereits bei Raumtemperatur merklich Trimethylsilylhalogenid unter Bildung glasiger Zerfallsprodukte. Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Massen-, Schwingungs- und NMR(^1H , ^{11}B , ^{31}P)-Spektren gesichert.

Im Massenspektrum [m/e (rel. Intensität)]^[5] beobachtet man das Molekül-Ion M 286 (25%) (5a) bzw. M 374 (14%) (5b) bzw. M 261 (20%) (6a) und als charakteristische Fragmente: $M-\text{CH}_3$ 271 (100%), $M-\text{Cl}$ 251 (12%), $\text{CIPNSi}(\text{CH}_3)_2$ 138 (49%), $\text{CIBNSi}(\text{CH}_3)_2$ 118 (35%), $\text{PNSi}(\text{CH}_3)_3$ 118 (65%), $\text{BNSi}(\text{CH}_3)_3$ 98 (48%) bzw. $M-\text{CH}_3$ 359 (15%), $M-\text{Br}$ 295 (81%), $\text{BrPNSi}(\text{CH}_3)_2$ 182 (21%), $\text{BrBNSi}(\text{CH}_3)_2$ 162 (22%), $\text{PNSi}(\text{CH}_3)_3$ 118 (100%), $\text{BNSi}(\text{CH}_3)_3$ 98 (54%) bzw. $M-\text{CH}_3$ 246 (20%), $M-\text{Cl}$ 226 (25%), $\text{CIPNSi}(\text{CH}_3)_2$ 138 (100%), $\text{PNSi}(\text{CH}_3)_3$ 118 (57%).

Das Schwingungsspektrum der Heterocyclen (5) zeigt die Ringvalenzschwingungen mit z.T. Isotopenaufspaltung bei^[6]: (5a): 1280st, 1281m (p); 1224sst, 1223s (dp); 1064sst, 1065 cm^{-1} ss (?). (5b): 1270st, 1269m (p); 1217sst, 1218s (dp); 1038sst, 1040 cm^{-1} ss (?).

Die ^{11}B - bzw. ^{31}P -NMR-Daten (50proz. Lösung in C_6H_{12} , $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bzw. 85proz. H_3PO_4 extern) bestätigen KZ=3 für Bor und Phosphor in Übereinstimmung mit den angegebenen Strukturen: $\delta_{11\text{B}} = -30$ (5a), -27 ppm (5b); $\delta_{31\text{P}} = -171.7$ (5a), -191.0 (5b) und -186.1 ppm (6a).

Im ^1H -NMR-Spektrum (30proz. Lösung in CH_2Cl_2 , TMS intern) beobachtet man die Trimethylsilylprotonen erwartungsgemäß als Dublett: $\delta_{1\text{H}} = -0.26$ (5a), -0.28 (5b), -0.42 ppm (6a); $^4J_{\text{HP}} = 0.68$ (5a), 0.66 (5b) und 2.58 Hz (6a).

Arbeitsvorschrift:

(5a) und (6a): In einem 250-ml-Zweihalskolben mit zwei Rückflußkühlern (-70°C) werden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß zur Lösung von 28 g (0.1 mol) $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NPNSiR}_3$ in 100 ml Petroläther 15 g (0.13 mol) BCl_3 einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird unter Kühlung ($< -10^\circ\text{C}$) 1 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels sowie von R_3SiCl im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur werden die bis $90^\circ\text{C}/0.1$ Torr flüchtigen Produkte vom polymeren Anteil abgetrennt. Die tiefesiedenden Fraktionen (bis $40^\circ\text{C}/0.1$ Torr)^[7] werden gesondert gesammelt und an einer Spaltrohrkolonne^[8] bei 1.0 Torr fraktionierend destilliert. Man erhält auf diese Weise bei $41-42^\circ\text{C}$ 7 g (25%) (5a)^[9] und bei $46-47^\circ\text{C}$ 3 g (12%) (6a)^[9].

(5b): 14 g (0.05 mol) $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NPNSiR}_3$ unter Inertgas werden unter Rühren bei 0°C tropfenweise mit 15 g (0.06 mol) BBr_3 vereinigt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird R_3SiBr weitgehend abgezogen und der Rückstand im Ölumpenvakuum fraktioniert. Redestillation (Vigreux-Kolonne) der bei 50 bis $65^\circ\text{C}/0.1$ Torr übergehenden Fraktion ergibt 13 g (70%) (5b)^[9], $K_p = 62-63^\circ\text{C}/0.1$ Torr.

Eingegangen am 25. Juli 1974 [Z 109]

[1] I. Haiduc: The Chemistry of Inorganic Ring Systems. Wiley-Interscience, London 1970, S. 124, 805.

[2] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 86, 128 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 134 (1974).

[3] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 85, 586 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 585 (1973); O. J. Scherer u. N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 2123 (1974).

[4] Die Bildung von Bis(trimethylsilyl)amino-dibromphosphan (6b) konnte nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden: $\delta_{1\text{H}} = -0.44$ ppm, $^4J_{\text{HP}} = 2.5$ Hz; $\delta_{31\text{P}} = -213$ ppm.

[5] Bezogen auf die Isotopen ^{11}B , ^{35}Cl und ^{79}Br .

[6] Die verbleibende Gerüstvalenzschwingung sollte einer der Banden im Bereich $720-790\text{ cm}^{-1}$ angehören.

[7] Der höhersiedende Anteil enthält einen bisher nicht rein isolierbaren Feststoff, vermutlich Bis(trimethylsilyl-dichlorborylamino)chlorphosphan.

[8] Fa. Fischer, Labor- und Verfahrenstechnik, Bonn-Bad Godesberg.

[9] Reinheitsgrad ca. 95 %. Der Anteil an Trimethylsilylhalogenid, als Folge von Zersetzung bei der Destillation, beträgt 3-5 %.

μ -Carbonyl-bis(cyclobutadiencarbonyleisen), ein Komplex mit Eisen-Eisen-Dreifachbindung – Ein Modell für das ungewöhnliche Verhalten von $\text{Fe}(\text{CO})_4$ in Lösung? [**]

Von Ingrid Fischler, Knut Hildenbrand und Ernst Koerner von Gustorf [**]

In Fortführung photochemischer Untersuchungen an Distickstoff-Übergangsmetall-Komplexen^[1] haben wir geprüft, ob sich die von Sellmann et al. aufgefundenen photochemischen Substitution von CO durch N_2 in Arentricarbonylchromkomplexen^[2] auch auf Diencarbonyleisenkomplexe übertragen läßt. Erste Versuche mit Cyclohexadientricarbonyl- und Bis(cyclohexadien)monocarbonyleisen^[3a] blieben erfolglos. Parallel Studien von Rest^[3b] in einer N_2 -Matrix bei 20°K zeigten jedoch, daß in Cyclobutadientricarbonyleisen (1) sowie Trimethylenmethantricarbonyleisen photochemisch CO gegen N_2 ausgetauscht wird.

Belichtung ($\lambda \geq 280\text{ nm}$) von (1) in Tetrahydrofuran (THF) bei -40°C unter Durchleiten von N_2 bewirkte eine Farbände-

[**] Dr. I. Fischler, Dr. K. Hildenbrand und Dr. E. Koerner von Gustorf Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung 433 Mülheim-Ruhr, Stiftstraße 34-36

[**] Ein erster Bericht über unsere Befunde wurde auf der VI. Int. Conf. Organometal. Chem. in Amherst, August 1973, gegeben: E. Koerner von Gustorf, I. Fischler, F.-W. Grevels, D. Schulz u. R. Wagner, Abstr. S. 46.