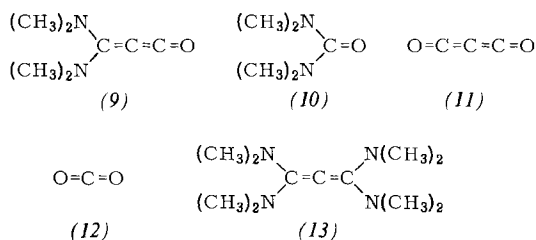


Cumuloges des Methantetraamins. Auch cumuloge Phosphoride sind bekannt^[2]



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 eingedunstet bis Kristallisation eintritt. Umkristallisieren 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.

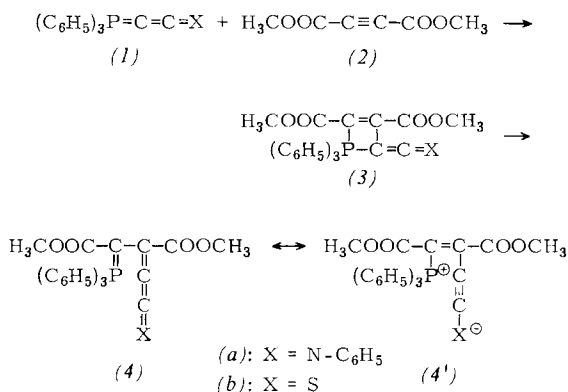
[1] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper u. D. Lach, Angew. Chem. 85, 581 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 566 (1973); H. G. Viehe u. Z. Janousek, ibid. 85, 837 (1973) bzw. 12, 806 (1973).

[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 Alkylidenketenimins und eines Alkylidenthioketens

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

Alkylidenketenimine sind bisher nur als nicht isolierbare, sehr reaktive Zwischenstufen^[1], Alkylidenthioketene noch gar nicht bekannt. Wir konnten nun die ersten stabilen Vertreter beider Verbindungsklassen durch Umsetzung von *N*-Phenylketeniminyliden-triphenylphosphoran (1a)^[2] bzw. Thioketenyliden-triphenylphosphoran (1b)^[2] mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (2) synthetisieren.

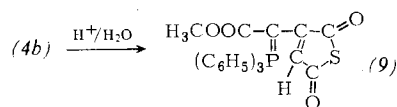
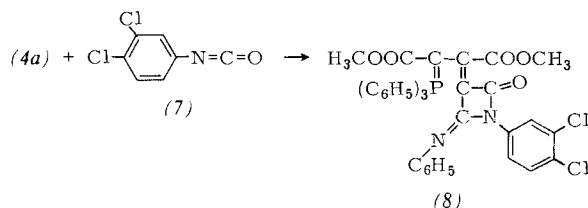
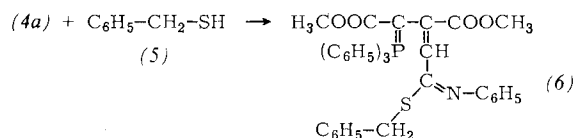


Wir nehmen an, daß aus den Verbindungen (1) und (2) zunächst die 1λ⁵-Phospha-2-cyclobutene (3) entstehen, die durch Valenzisomerisierung in das rote *N*-Phenyl-alkylidenke-

[*] 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 Alkylidenthioketen (4b) übergehen^[3].

(4a): Ausbeute 70%. Fp 179–180°C; IR: 2080 (ν_{C=C=N}), 1724, 1667 cm⁻¹ (ν_{CO}); ¹H-NMR: τ = 6.20, 6.76 (2 OCH₃); ³¹P-NMR: δ = -16.88 ppm^[4]; MS: M⁺ 519. – (4b): Ausbeute 74%. Fp 170–171°C; IR: 2000 (ν_{C=C=S}), 1720, 1690 cm⁻¹ (ν_{CO}); ¹H-NMR: τ = 6.21, 6.68 (2 OCH₃); ³¹P-NMR: δ = -15.94 ppm^[4]; MS: M⁺ 460.



Die Stabilität der Verbindungen (4) läßt sich durch die Mesomeriemöglichkeit (4) ↔ (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 Phenylmethanthiol (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), H₃PO₄ als interner Standard.

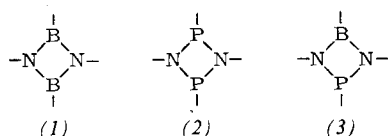
1,3,2,4-Diazaphosphaboretidine: Ein viergliedriger Bor-Stickstoff-Phosphor-Heterocyclus^[**]

Von Edgar Niece und Wolfhelm Bitter^[*]

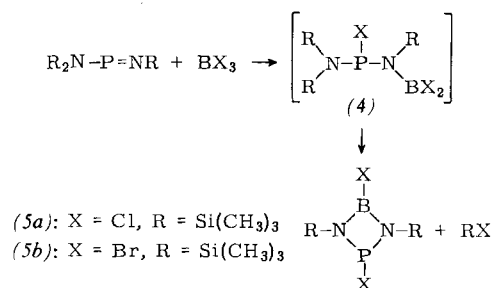
Heterocyclus des Typs (1) sowie (2) sind seit langem bekannt^[1].

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

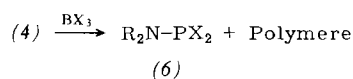
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



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, ¹¹B, ³¹P)-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-CH₃ 271 (100%), M-Cl 251 (12%), ClPNSi(CH₃)₂ 138 (49%), ClBNSi(CH₃)₂ 118 (35%), PNSi(CH₃)₃ 118 (65%), BNSi(CH₃)₃ 98 (48%) bzw. M-CH₃ 359 (15%), M-Br 295 (81%), BrPNSi(CH₃)₂ 182 (21%), BrBNSi(CH₃)₂ 162 (22%), PNSi(CH₃)₃ 118 (100%), BNSi(CH₃)₃ 98 (54%) bzw. M-CH₃ 246 (20%), M-Cl 226 (25%), ClPNSi(CH₃)₂ 138 (100%), PNSi(CH₃)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, 1065cm⁻¹ss (?). (5b): 1270st, 1269m (p); 1217sst, 1218s (dp); 1038sst, 1040cm⁻¹ss (?).

Die ¹¹B- bzw. ³¹P-NMR-Daten (50proz. Lösung in C₆H₁₂, F₃B·O(C₂H₅)₂ bzw. 85proz. H₃PO₄ extern) bestätigen KZ=3 für Bor und Phosphor in Übereinstimmung mit den angegebenen Strukturen: δ_{11B} = -30 (5a), -27ppm (5b); δ_{31P} = -171.7 (5a), -191.0 (5b) und -186.1ppm (6a).

Im ¹H-NMR-Spektrum (30proz. Lösung in CH₂Cl₂, TMS intern) beobachtet man die Trimethylsilylprotonen erwartungsgemäß als Dublett: δ_{1H} = -0.26 (5a), -0.28 (5b), -0.42ppm (6a); ⁴J_{HP} = 0.68 (5a), 0.66 (5b) und 2.58Hz (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) (R₃Si)₂NPNSiR₃ in 100 ml Petroläther 15 g (0.13 mol) BCl₃ einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird unter Kühlung (< -10°C) 1 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels sowie von R₃SiCl im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur werden die bis 90°C/0.1 Torr flüchtigen Produkte vom polymeren Anteil abgetrennt. Die tiefsiedenden Fraktionen (bis 40°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°C 7 g (25%) (5a)^[9] und bei 46-47°C 3 g (12%) (6a)^[9].

(5b): 14 g (0.05 mol) (R₃Si)₂NPNSiR₃ unter Inertgas werden unter Rühren bei 0°C tropfenweise mit 15 g (0.06 mol) BBr₃ vereinigt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird R₃SiBr weitgehend abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert. Redestillation (Vigreux-Kolonne) der bei 50 bis 65°C/0.1 Torr übergehenden Fraktion ergibt 13 g (70%) (5b)^[9], K_p = 62-63°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: δ_{11B} = -0.44 ppm, ⁴J_{HP} = 2.5 Hz; δ_{31P} = -213 ppm.

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

[6] Die verbleibende Gerüstvalenzschwingung sollte einer der Banden im Bereich 720-790cm⁻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(cyclobutadiencarbonyl-eisen), ein Komplex mit Eisen-Eisen-Dreifachbindung – Ein Modell für das ungewöhnliche Verhalten von Fe(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. aufgefundene photochemische Substitution von CO durch N₂ in Arentricarbonylchromkomplexen^[2] auch auf Diencarbonyl-eisenkomplexe übertragen läßt. Erste Versuche mit Cyclohexadien-tricarbonyl- und Bis(cyclohexadien)monocarbonyl-eisen^[3a] blieben erfolglos. Parallele Studien von Rest^[3b] in einer N₂-Matrix bei 20°K zeigten jedoch, daß in Cyclobutadien-tricarbonyl-eisen (1) sowie Trimethylenmethan-tricarbonyl-eisen photochemisch CO gegen N₂ ausgetauscht wird.

Belichtung (λ ≥ 280 nm) von (1) in Tetrahydrofuran (THF) bei -40°C unter Durchleiten von N₂ 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.