

gen, daß die Di-tert.-butylphosphino-Gruppe leicht auf andere Elementhalogenide, z. B. Germaniumtetrachlorid, übertragen werden kann, wobei Zinnchlorid zurückgebildet wird.

Eingegangen am 11. Dezember 1974,
in veränderter Form am 17. Januar 1975 [Z 179]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 42491-34-9 / (4a): 54677-63-3 / (4b): 54677-61-1 /
(5a): 54724-60-6 / (5b): 54724-61-7 / $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PGeCl}_2$: 54677-62-2 /
 SnCl_2 : 7772-99-8 / GeCl_4 : 10038-98-9 / SnCl_4 : 7646-78-8.

[1] G. Fritz u. H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 407, 295 (1974).

[2] J. E. Byrne u. Ch. Russ, J. Organometal. Chem. 38, 319 (1972).

[3] Identität und Reinheit von (2a) und (2b) gesichert durch ^1H -NMR-, ^{31}P -NMR-, IR- und Raman-Spektren sowie Elementaranalyse und Molmassenbestimmung.

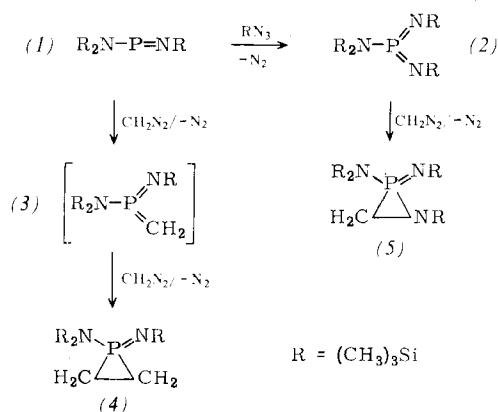
[4] Analoge α -Eliminierungsreaktionen an (2b) konnten inzwischen bewiesen werden: W. W. du Mont u. H. Schumann, J. Organometal. Chem., im Druck.

1,2-Cycloadditionsreaktionen an „Phosphazenen“ mit ungewöhnlicher Koordinationszahl: λ^5 -Phosphiran und 1,2 λ^5 -Azaphosphiridin^[**]

Von Edgar Niecke und Wilhelm Flick^[*]

Wir wir kürzlich erstmals zeigen konnten, führt die Oxidation des Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphans (1)^[1] mit Trimethylsilylazid zu einem Diiminophosphoran (2), einem vorher unbekannten Verbindungstyp des Phosphors mit trigonal-planarer Koordination^[2].

Bei der entsprechenden Umsetzung von (1) mit Diazomethan läßt sich das Ylid (3) nicht fassen, sondern reagiert mit dem Diazoalkan weiter unter 1,2-Cycloaddition zum λ^5 -Phosphiran (4)^[3]. Analoges bifunktionelles Verhalten beobachtet man auch für das Diiminophosphoran (2), das sich mit Diazomethan glatt in das 1,2 λ^5 -Azaphosphiridin (5), einen neuartigen Phosphor-Heterocyclus, überführen läßt.



Die Heterocyklen (4) und (5) sind farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten unterschiedlicher Stabilität^[4].

Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung, Massen- [nur von (5)], IR- und NMR(^1H , ^{29}Si , ^{31}P)-Spektren gesichert.

Im Massenspektrum von (5)^[5] [m/e (rel. Intensität)] beobachtet man neben dem Molekül-Ion 379 (12%) folgende charakteristische Fragmente: M-CH₃ 364 (3%); M-CH₃, -CH₂ 350 (1%); M-Si(CH₃)₃ 306 (1%); M-CH₂NSi(CH₃)₃ 278 (100%).

Das IR-Spektrum (kapillarer Film) zeigt $\nu(\text{P}=\text{N})$ als starke und breite Absorption bei 1305 (4) bzw. 1338 cm⁻¹ (5), während die intensitätsschwachen Banden um 3060 bzw. 3015 cm⁻¹ den CH-Ringvalenzschwingungen zuzuordnen sind^[6].

Das ^1H -NMR-Spektrum (30proz. Lsg. in CH₂Cl₂; TMS intern) weist für die Methylenprotonen die zu erwartende Multiplizitätsstruktur vom Typ AA'BB'X (4) bzw. ABX (5) auf und für die Trimethylsilylprotonen Singulets sowie Dubletts ($^4J_{\text{HP}}$).

(4): Silylimino-H:	$\delta = 0.03$ ppm, $^4J_{\text{HP}} = 0.55$ Hz
Silylamino-H:	$\delta = -0.29$ ppm
Methylen-H:	$\delta = -1.35$ ppm, $^2J_{\text{HP}} = 10.8$ Hz $\delta = -1.55$ ppm, $^2J_{\text{HP}} = 11.0$ Hz
(5): Silylimino-H:	$\delta = 0.0$ ppm, $^4J_{\text{HP}} = 0.58$ Hz
Silylamino-H:	$\delta_{(\text{SiN})} = -0.19$ ppm, $^4J_{\text{HP}} = 0.52$ Hz $\delta_{(\text{Si}_2\text{N})} = -0.29$ ppm
Methylen-H:	$\delta = -2.27$ ppm, $^2J_{\text{HP}} = 11.75$ Hz $\delta = -2.58$ ppm, $^2J_{\text{HP}} = 10.8$ und $^{\text{gem}}J_{\text{HH}} = 2.05$ Hz

In Übereinstimmung mit dem Protonenspektrum zeigt das ^1H -entkoppelte PFT- ^{29}Si -NMR-Spektrum (70proz. Lsg. in C₆F₆; TMS intern) zwei (4) bzw. drei (5) unterschiedlich gebundene Siliciumatome. Der Betrag der ^{29}Si - ^{31}P -Wechselwirkung liegt im Erwartungsbereich N-trimethylsilylsubstituierter Iminophosphorane^[7].

(4): Silylimino-Si:	$\delta = 13.4$ ppm, $^2J_{\text{SiP}} = 24.2$ Hz
Silylamino-Si:	$\delta = -10.5$ ppm
(5): Silylimino-Si:	$\delta = 14.1$ ppm, $^2J_{\text{SiP}} = 26.9$ Hz
Silylamino-Si:	$\delta_{(\text{SiN})} = -8.2$ ppm, $^2J_{\text{SiP}} = 11.0$ Hz $\delta_{(\text{Si}_2\text{N})} = -7.6$ ppm

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (50proz. Lsg. in C₆H₁₂; 85proz. H₃PO₄ extern) beobachtet man das Resonanzsignal als Pseudo-Quintett (4) bzw. Triplet (5) ($J_{\text{AX}} \approx J_{\text{BX}}$) bei relativ hohem Feld^[8]: $\delta_{31\text{P}} = 66.9$ bzw. 60.1 ppm.

Arbeitsvorschrift:

(4) und (5): In einem 500-ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden zu 250 ml einer mehrfach getrockneten^[9], bei 0°C gesättigten ätherischen Diazomethanolösung unter Rühren und Kühlung (0°C) 14 g (0.05 mol) (1) bzw. 18.5 g (0.05 mol) (2), jeweils gelöst in 50 ml Äther, tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird 3–4 h bei Raumtemperatur gerührt. Äther sowie unumgesetztes Diazomethan werden abgezogen, der Rückstand fraktionierend destilliert. Man erhält so 10 g (65%) (4), Kp = 67–68°C/0.1 Torr, bzw. 17 g (90%) (5), Kp = 109–110°C/0.2 Torr.

Eingegangen am 7. Januar 1975 [Z 180]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 50732-21-3 / (2): 52111-28-1 / (4): 54677-65-5 / (5): 54677-66-6 /
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$: 4648-54-8 / CH₂N₂: 334-88-3.

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

[2] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 86, 128 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 134 (1974); S. Pohl, E. Niecke u. B. Krebs, ibid. 87, 284 (1975) bzw. 14, 261 (1975); vgl. [1b].

[3] Verbindungen vom Phosphiran-Typ sind unseres Wissens nur mit dreibändigem Phosphor bekannt: R. I. Wagner, Le Vern D. Freeman, H. Goldwhite u. D. G. Rowell, J. Amer. Chem. Soc. 89, 102 (1967); S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, D. G. Rowell u. R. Tang, Tetrahedron Lett. 1969, 1097.

[4] Während sich das Phosphiran bereits bei Raumtemperatur allmählich unter Verfärbung zersetzt, ist das Azaphosphiridin bei Feuchtigkeitsausschluß praktisch unbegrenzt haltbar.

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

[**] Auszugsweise vorgetragen beim 2nd Symp. Inorg. Phosphorus Compounds in Prag, September 1974. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[5] Aufgrund der geringen thermischen Stabilität des Phosphirans konnte kein brauchbares Massenspektrum erhalten werden. Mol.-Gew. (kryoskopisch in C_6H_{12}) 308, 312 (396,62).

[6] Die bei niedrigeren Wellenzahlen erscheinenden CH_2 -Valenzschwingungen werden durch die bei 3000 cm^{-1} einsetzenden intensitätsstarken Absorptionen der Trimethylsilylgruppen überdeckt.

[7] W. Buchner u. W. Wolfsberger, Z. Naturforsch. 29b, 328 (1974); sowie eigene noch unveröffentlichte Ergebnisse.

[8] M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, L. H. Letcher, V. Mark u. J. R. Van Wazer, Top. Phosphorus Chem. 5, 236 (1967); G. Mavel, Annu. Rep. NMR Spectrosc. 5 B, 95 (1973).

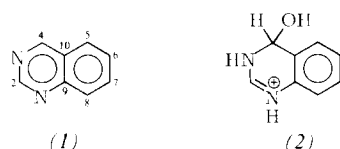
[9] Feuchtigkeit führt bei der Iminophosphan-Oxidation u. a. zur Bildung von $R_2N-P(OCH_3)_3=NR$, das sich destillativ nur unvollständig vom Phosphiran trennen läßt.

Kovalente Hydratation – neue Befunde mit ^{13}C -NMR-Spektroskopie^[1]

Von Ulrich Ewers, Harald Günther und Lothar Jaenicke^[*]

Die Struktur kovalenter Hydrate, die bei der Addition von Wasser an CN-Doppelbindungen in Stickstoff-Heterocyclen entstehen^[2], ist bisher vorwiegend UV-spektroskopisch untersucht worden^[2, 3]. Wir zeigen, daß die ^{13}C -NMR-Spektroskopie dank der Empfindlichkeit der chemischen Verschiebung für Hybridisierungsunterschiede und Substituenteneffekte wesentlich präziser und verlässlichere Aussagen ermöglicht.

Chinazolin (1,3-Diazanaphthalin) liegt nach bisherigen Ergebnissen^[4] in $CDCl_3$ als Neutramolekül (1) und in $2\text{ N H}_2\text{SO}_4$ als protoniertes Hydrat (2) vor. ^{13}C -NMR-spektroskopisch



erkennt man die Hydratbildung an der starken Abschirmung, die C-4 erfährt (Tabelle 1), dessen Resonanz mit 72.4 ppm nun in den für „Carbinol“-Kohlenstoffe typischen Bereich fällt. Daneben dokumentiert sich die Protonierung an N-1 durch Hochfeldverschiebungen für C-2 und C-9. Protonierung allein verändert $\delta(4)$ nicht signifikant, denn für das wasserfreie Kation (1)⁺ (CF_3COOH) finden wir 159.2 ppm.

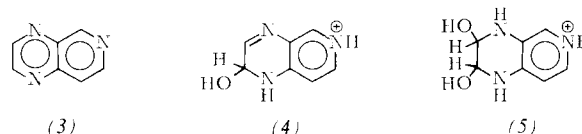
Tabelle 1. $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte (in ppm, bez. auf TMS) von Heteroaromaten und ihren Hydraten.

		C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
(1)	$CDCl_3$	156.1	—	161.1	128.1	128.8	135.1	129.3	151.3	126.0
(2)	$2\text{ N H}_2\text{SO}_4$	148.1	—	72.4	118.3	129.2	129.2	131.7	130.4	121.4
(3)	$CDCl_3$	150.2	148.4	—	155.8	—	147.8	122.8	146.3	139.0
(5)	$1\text{ N H}_2\text{SO}_4$	74.5	73.7	—	133.5	—	124.0	108.8	145.2	128.2
(6)	$CDCl_3$	160.0	—	164.6	—	148.8	153.4	—	153.4	135.9
(6)	H_2O	158.7	—	164.2	—	149.9	154.7	—	154.7	134.9
		CHOH			C(sp ²)					
(7)+(8)	H_2O	73.7, 73.9, 75.1			153.4, 151.7, 149.4, 148.4, 145.7, 141.9, 137.8, 136.1, 124.6					

Zuordnungen nach Inkrementrechnungen und aufgrund der ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten: vorläufige Zuordnungen sind kursiv gedruckt. Nach neueren Befunden [8] müssen die früheren Zuordnungen für $\delta(2)$ und $\delta(4)$ in (1) [9] und (6) [7] vertauscht werden. Messungen bei 22.63 MHz mit einem Bruker-HX-90-Spektrometer; Standard externes Dioxan. Die Umrechnung der δ -Werte auf die δ_{TMS} -Skala erfolgte mit $\delta_{TMS}(\text{Dioxan}) = 67.4\text{ ppm}$.

[*] Prof. Dr. H. Günther und Dipl.-Chem. U. Ewers
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpiicher Straße 47
Prof. Dr. L. Jaenicke
Institut für Biochemie der Universität
5 Köln, An der Bottmühle 2

Pyrido[3,4-*b*]pyrazin (1,4-6-Triazanaphthalin) (3) ist in $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ anfänglich als protoniertes Monohydrat (4)^[12], später als Dihydrat (5)^[5] formuliert worden. Wir finden im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 1) zwei Resonanzen bei 73.7 und 74.5



ppm. Danach muß (5) vorliegen, mit dessen Struktur auch die anderen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte vereinbar sind. So werden alle ^{13}C -Kerne, mit Ausnahme von C-9, aufgrund der Protonierung an N-6 und der NH-Substitution an C-9 und C-10 stark abgeschirmt. Da nur fünf C(sp²)-Resonanzen zu beobachten sind, kann eine Mischung zweier Monohydrate ausgeschlossen werden.

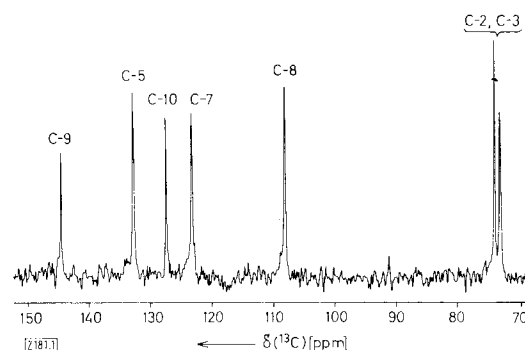


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektrum von 1,4,6-Triazanaphthalin in $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$; die δ -Werte beziehen sich auf TMS als Standard (vgl. Anmerkung in Tabelle 1).

Neue Beobachtungen erlaubte die ^{13}C -NMR-Spektroskopie beim Pteridin (1,3,5,8-Tetraazanaphthalin) (6). Wegen der in neutralem wäbrigem Medium langsamen Hydratbildung zeigen frisch bereitete Lösungen von (6) zunächst die gleichen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte, die man auch in $CDCl_3$ beobachtet^[7] (Tabelle 1). Nach Äquilibrierung (12 h) erhält man dagegen ein Spektrum, das nun neben den Signalen von (6) drei CHOH-Resonanzen bei 73.7, 73.9 und 75.1 ppm aufweist. Wir nehmen

an, daß bereits bei $\text{pH} = 6.8$ neben dem Monohydrat (7)^[2] das Dihydrat (8) in nahezu gleicher Menge gebildet wird. Damit sind die neuen Signale von sp²-C-Atomen am besten vereinbar. Ein Trihydrat hätte hier nur 3 zusätzliche Signale geliefert, während für eine Mischung von drei verschiedenen Monohy-