

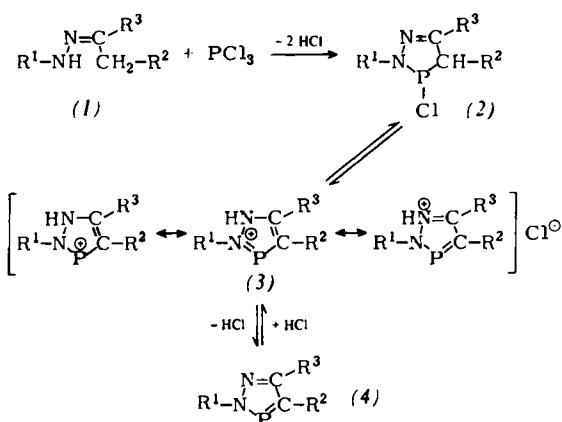
Erstes Beispiel einer Chlorphosphan/Phosphanylium-chlorid-Umwandlung:

2-Methyl-1,2,3σ²-diazaphosphol-hydrochloride^[1]

Von Jörg Lubert und Alfred Schmidpeter^[1]

Die Reaktion der Hydrazone (1) mit Phosphortrichlorid, die unter Abspaltung von 3 mol Chlorwasserstoff zu den 2H-1,2,3σ²-Diazaphospholen (4) führt (R¹ ≠ CH₃^[2]), sollte die Stufe der 3-Chlor-Δ⁵-1,2,3σ³-diazaphospholine (2) durchlaufen. In zwei Fällen (R¹ = CH₃CO oder *p*-CH₃C₆H₄, R² = H, R³ = CH₃) konnte diese Zwischenstufe auch isoliert werden^[3].

Wir haben nun die bisher ungeklärte^[4] Umsetzung der Methylhydrazone (1), R¹ = CH₃, unter veränderten Bedingungen erneut untersucht und dabei kristalline Produkte (3) erhalten, die in ihrer Zusammensetzung (2) entsprechen, jedoch ionisch aufgebaut sind. Sie bilden sich offenbar aus (2) durch Austritt des Chlors als Anion, während im cyclischen Kation ein zweifach koordiniertes Phosphoratom zurückbleibt. Sie sind somit als „Phosphenium-chloride“ (Phosphanylium-chloride) aufzufassen und bieten das erste Beispiel für eine solche Ionisierung^[5].



Durch Verschiebung eines Protons kann sich die Phosphenium-Ladung in (3) auch auf beide Stickstoff-Ringglieder verteilen. Wie der Vergleich mit den stark lewis-aciden Diaminophosphenium-Ionen^[5] zeigt, reicht diese Ladungsverteilung allein aber nicht aus, um die spontane Bildung von (3) zu erklären, sondern erst die Ausbildung des cyclischen 6π-Elektronensystems im Kation.

Die ionische Struktur (3) und die Protonenwanderung werden belegt durch die sehr breite IR-Bande um 2300 cm⁻¹ einer NH⁺...Cl⁻-Wasserstoffbrücke, durch die für Phosphor

mit KZ=2 charakteristische Verschiebung des ³¹P-NMR-Signals zu sehr tiefem Feld (Tabelle 1) und durch das Fehlen eines Protons in 4-Stellung von (3b). Mit HgCl₂ entstehen Chloromercurate ((3), HgCl₃ statt Cl), deren IR-Spektrum einen unveränderten Aufbau anzeigt.

Im NMR-Spektrum von (3a) erscheint für das Proton an C⁴ ein stark feldabwärts verschobenes und mit ungewöhnlich großer Konstante J_{PCH} aufgespaltenes Signal, wie es auch bei (4a) und für die 2,6-Protonen des σ²-Phosphorins (Phosphabenzol, 8,6 ppm bzw. 38 Hz)^[6] gefunden wird. Es kennzeichnet die Verbindungen (3) als σ²-Phospha-aromaten (Phospha-pyrazol-hydrochloride) und unterscheidet sie klar von den Isomeren (2) (vgl. Tabelle 1).

Aus den Hydrochloriden (3a, b) können leicht (4a, b) freigesetzt werden, so daß nun auch 1,2,3σ²-Diazaphosphole mit R¹ = CH₃ zugänglich sind. Mit HCl bilden sie die Hydrochloride (3) zurück. Wegen der geringen Basizität von (4) dissoziieren die Hydrochloride (3) bereits thermisch und sind über ein Dissoziationsgleichgewicht sublimierbar. In den Massenspektren von (3) tritt jeweils das Molekül-Ion von (4) als oberste Massenlinie mit höchster Intensität auf.

Arbeitsvorschriften:

Die Umsetzungen werden unter Schutzgas (Argon) ausgeführt. Während 15 min läßt man 50 mmol eines N-Methylhydrazons unter Rühren zu 34,3 g (250 mmol) auf -30 bis -60°C gekühltem PCl₃ tropfen. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch 2 h zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert das entsprechende Hydrochlorid (3) aus, wird auf einer Fritte gesammelt, mit Ether gewaschen und am besten durch Sublimieren (bei 40-60°C und vermindertem Druck, langsam auch schon bei Atmosphärendruck) gereinigt (Ausbeute 55% (3a) und 40% (3b)).

Zur Umwandlung in die Chloromercurate (HgCl₃ statt Cl) löst man 10 mmol (3) in 20 ml trockenem Acetonitril und gibt dazu eine Lösung von 2,7 g (10 mmol) HgCl₂ in 10 ml Acetonitril. Die nach 24 h abgeschiedenen Kristalle sind nach Trocknen analysenrein (Ausbeute 80%).

Zur Darstellung der Diazaphosphole (4) wird eine Aufschlämmung von 25 mmol Hydrochlorid (3) in 20 ml trockenem Benzol auf Eis gekühlt und unter starkem Rühren mit 2,5 g (25 mmol) Triethylamin in 10 ml Benzol umgesetzt. Nach 2 h wird Triethylammoniumchlorid abgetrennt, das Benzol im Vakuum abgezogen und der Rückstand destilliert (Ausbeuten 60-80%).

Eingegangen am 29. Oktober,
in veränderter Form am 20. November 1975 [Z 356]

Tabelle 1. Daten der 1,2,3σ²-Diazaphosphole (4), ihrer Hydrochloride (3) und eines 3-Chlor-1,2,3σ³-Diazaphospholins (2) zum Vergleich (δ-Werte in ppm, J-Werte in Hz).

R ¹ R ² , R ³	(3a)	(3b)	(4a) [a]	(4b)	(2) [3]
	CH ₃ H, CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₃	CH ₃ H, CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₃	CH ₃ CO H, CH ₃
Fp [°C] oder Kp [°C/Torr]	133-134	114-115	73/58	82-10	52-54
δ ³¹ P	-230.7	-209.3	-228.9	-204.4	-110.9
R ¹ : δ ¹ H(NCH ₃)	4.40	4.34	3.66	3.99	-
J _{PCH}	8.2	8.7	7.6	7.8	-
R ² : δ ¹ H(CH ₂)	7.92	-	7.25	-	3.02
J _{PCH}	39.1	-	43.7	-	24.0
R ³ : δ ¹ H(CCH ₃)	2.68	-	2.33	-	-
J _{PCCCH}	1.5	-	1.3	-	-
Fp [°C] der Chloromercurate (3), HgCl ₃ statt Cl	117-119	98-99	-	-	-

[a] Als Flüssigkeit, sonst in CDCl₃-Lösung.

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter und Dr. J. Lubert
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, 8000 München 2

[1] 12. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyklen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.
11. Mitteilung: W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter u. J. H. Weinmaier,

Angew. Chem. 87, 519 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 490 (1975).

- [2] A. F. Vasilev, L. V. Vilkov, N. P. Ignatova, N. N. Melnikov, V. V. Negrebet-skii, N. I. Shvetsov-Shilovskii u. L. S. Khaikin, J. Prakt. Chem. 314, 806 (1972).
- [3] Mit $R^1 = CH_3C_6H_4$ wurde die Verbindung allerdings nur in 5% Ausbeute erhalten und nicht näher charakterisiert: N. I. Shvetsov-Shilovskii, N. P. Ignatova u. N. N. Melnikov, Zh. Obshch. Khim. 40, 1501 (1970).
- [4] N. I. Shvetsov-Shilovskii, N. P. Ignatova, R. G. Bobkova, V. Ya. Manykhina u. N. N. Melnikov, Zh. Obshch. Khim. 42, 1939 (1972).
- [5] Diamino-phosphonium-Ionen sind zwar beschrieben worden, können aus den Diamino-halogenphosphanen aber nur mit besonders starken Halogenid-Acceptoren erzeugt werden und sind nur mit den Gegenionen $AlCl_4^-$, $B_2F_7^-$ oder PF_6^- (z.T. auch PCl_6^-) existenzfähig: S. Fleming, M. K. Lupton u. K. Jekot, Inorg. Chem. 11, 2534 (1972); B. E. Maryanoff u. R. O. Hutchins, J. Org. Chem. 37, 3475 (1972); M. G. Thomas, R. W. Kopp, C. W. Schultz u. R. W. Parry, J. Am. Chem. Soc. 96, 2646 (1974). Auch die einzigen anderen bekannten Phosphonium-Ionen, die Phosphamethincyanine, gibt es nur mit BF_4^- oder ClO_4^- als Anion: K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 38, 1 (1973).
- [6] A. J. Ashe, III, J. Am. Chem. Soc. 93, 3293, 6690 (1971).

$[W_3O_4F_9]^{5-}$, ein Komplex-Ion von Wolfram(IV) mit einer W_3 -Gruppe

Von Karl Mennemann und Rainer Mattes[*]

Erstmals haben wir jetzt ein Oxofluoroanion von Wolfram(IV) erhalten: Das Ammoniumsalz $(NH_4)_5[W_3O_4F_9] \cdot 3H_2O$ entsteht aus der Wolfram(V)-Verbindung $(NH_4)_2[W_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 0.5(NH_4)_2(C_2O_4)H_2O^{(1)}$ in 40proz. HF bei 70°C und zuletzt Neutralisation mit $(NH_4)_2CO_3$. Unter diesen Bedingungen disproportioniert W^V zu W^{IV} und W^VI .

Das Anion $[W_3O_4F_9]^{5-}$ ist diamagnetisch und weist ein bisher unbekanntes Verhältnis von Zentralatom zu Liganden (3:13) auf. Überraschenderweise enthält es keine endständigen Sauerstoffatome. Im IR-Spektrum ($800-1000\text{ cm}^{-1}$) fehlen entsprechende Banden. Die intensiven Banden bei 780, 740 und 700 cm^{-1} sind den Valenzschwingungen brückenbildender Sauerstoffatome zuzuordnen. Die $W-F$ -Valenzschwingungen erscheinen zwischen 530 und 460 cm^{-1} . Wie eine Röntgen-Strukturuntersuchung⁽³⁾ zeigt (vgl. Abb. 1), ist das Komplex-Ion $[W_3O_4F_9]^{5-}$ dreikernig; es besitzt näherungsweise C_{3v} -Symmetrie und enthält eine cyclische W_3 -Gruppe. Der Wolfram-Wolfram-Abstand von 251.5(1) pm sowie das magnetische Verhalten sprechen für das Vorliegen von $W-W$ -Einfachbindungen [vgl. WO_2 : $d(WW) = 249\text{ pm}$ (Doppelbindung)⁽⁴⁾; $W_2Cl_3^{3-}$: $d(WW) = 241\text{ pm}$ (Dreifachbindung)⁽⁵⁾].

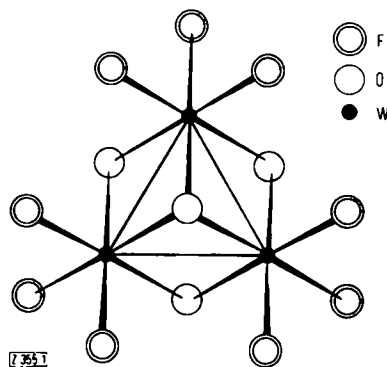


Abb. 1. Struktur des komplexen Anions in $(NH_4)_5[W_3O_4F_9] \cdot 3H_2O$.

Jedes Wolframatom ist – abgesehen von den Metallatomen verzerrt oktaedrisch von drei endständig gebundenen Fluor-Atomen und drei verbrückenden Sauerstoffatomen umgeben

[*] Prof. Dr. R. Mattes und Dipl.-Chem. K. Mennemann
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
4400 Münster, Gievenbecker Weg 9-11

$[d(WF)$: sechs Abstände zwischen 196(2) und 204(2) pm, Mittelwert 201 pm, und drei Abstände, jeweils in *trans*-Stellung zum μ_3 -Sauerstoff, mit 207(2) pm]. Drei der insgesamt vier Sauerstoffatome befinden sich 121 pm unterhalb $[d(WO)$: 191(2) bis 199(2) pm, Mittelwert 195 pm], der vierte (μ_3 -O) 148 pm oberhalb der W_3 -Ebene $[d(WO)$: 207(2) pm, \angle WOW 74.9(1)°]. Ähnliche Struktureinheiten lassen sich auch in den dreidimensional vernetzten Strukturen von $Nb_3Cl_8^{(6)}$ und $Zn_2Mo_3O_8^{(7)}$ erkennen.

$[W_3O_4F_9]^{5-}$ ist das erste Beispiel eines Oxofluoroanions eines Übergangselementes ohne endständig gebundene Sauerstoffatome. Bei den Oxofluoroverbindungen mit d^0 -Konfiguration des Zentralatoms bevorzugt Sauerstoff terminale Positionen, da durch die Bildung von $M-O-\pi$ -Bindungen die effektive Ladung des Zentralatoms vermindert werden kann. Die mehrkernigen Oxofluoroanionen von $Mo^{VI(8)}$ und $W^{VI(9)}$ enthalten brückenbildende Sauerstoffatome neben terminalen. Bei $[W_3O_4F_9]^{5-}$ kommt es wegen der noch niedrigeren Oxidationsstufe der Zentralatome nicht mehr zur Ausbildung von $M-O-\pi$ -Bindungen.

Eingegangen am 18. November 1975 [Z. 355]

CAS-Registry-Nummern:

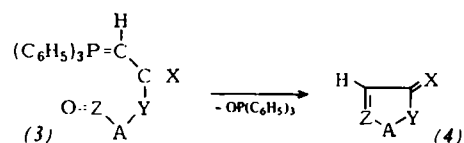
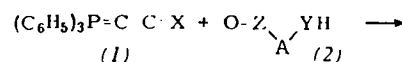
$(NH_4)_5[W_3O_4F_9] \cdot 3H_2O$: 57789-33-0.

- [1] Wir schlagen diese Formel für die erstmals von Collenberg [2] dargestellte und bisher entweder als $(NH_4)_3[WO_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ oder als $NH_4[W_2O_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ formulierte Verbindung vor.
- [2] O. Collenberg, Z. Anorg. Allg. Chem. 102, 247 (1918).
- [3] Paired-Daten: 2087 Reflexe; $R = 0.073$.
- [4] A. Magneli, G. Anderson, B. Blomberg u. L. Kihlberg, Anal. Chem. 24, 1998 (1952).
- [5] W. Watson jr. u. J. Waser, Acta Crystallogr. 11, 689 (1958).
- [6] H. Schäfer u. H. G. von Schnering, Angew. Chem. 76, 833 (1964).
- [7] W. H. McCarron, L. Katz u. R. Ward, J. Am. Chem. Soc. 79, 5410 (1957).
- [8] G. Lux u. R. Mattes, Angew. Chem. 86, 598 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 600 (1974); Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [9] K. Mennemann u. R. Mattes, noch unveröffentlicht.

Kumulierte Ylide als Bausteine zur Synthese von Heterocyclen

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

Kumulierte Ylide (1)⁽¹⁾ setzen sich mit Verbindungen vom Typ (2), die im gleichen Molekül eine acide $Y-H$ -Bindung ($Y = \text{Heteroatom}$) und eine Carbonylfunktion ($Z = C=O$) oder eine Nitrosogruppe ($Z = N$) tragen, zu heterocyclischen Verbindungen (4) um. Primär lagert sich (2) an (1) zu (3) an, aus dem durch intramolekulare Wittig-Reaktion (4) entsteht (Tabelle 1).



An die Stelle von $Z = O$ in (2) kann auch eine Mannich-Basen-Gruppierung treten. Das aus dem resultierenden Molekül

[*] 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