

- [2] H. Schmidbaur, K. Schwirten u. H. H. Pickel, Chem. Ber. 102, 564 (1969); P. B. Hormuth u. H. P. Latscha, Z. Anorg. Allg. Chem. 59, 369 (1969); O. Schlak, R. Schmutzler, H. M. Schiebel, M. I. M. Wazeer u. R. Harris, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 2153.
 - [3] E. Niecke u. O. J. Scherer, Nachr. Chem. Techn. 23, 395 (1975), und dort zitierte Literatur.
 - [4] E. Niecke u. W. Bitter, Chem. Ber. 109, 415 (1976).
 - [5] Massenspektrum (70 eV) m/e: (5) M 302 (8 %), M - CH₃ 287 (100 %); (9) M 472 (47 %), M - (CH₃,C₄H₈)401 (100 %); (4) zeigt im wesentlichen das Fragmentierungsmuster von (5) und (7) das von (6).

Tabelle 1. NMR-Daten [a] und charakteristische IR-AbsorPTIONEN [b] der Verbindungen (4), (5), (7) und (9).

	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] [c]	$\delta^1\text{H}$ [ppm] [c]	$^4J_{\text{HP}}$ [Hz]	IR [cm^{-1}]	
	SiCH ₃	CCH ₃	PNSiCH	PNCCH	
(4)	-450.4	-0.29 (d) [d] -0.50 (d)	— 1.20	—	ν_{as} (PNSi), ν_{as} (SiNSi): 1035, 995
(5)	-379.3	-0.29 (d)	—	0.68	ν_{as} (PN-Ring): 1074,
(7)	-343.1	-0.51 (d)	—	0.65	ν_{as} (PN-Ring): 1005, $\nu_3(\text{AlCl}_4^-)$: -490
(9)	-3.8	-0.17 (d)	-1.62	0.57 <0.1	ν_{as} (PN-Ring): 1076, $\nu(\text{N}=\text{N})$: 1455 [e]

[a] 30proz. Lösung in $C_6H_5CH_3$ für (4), in CH_2Cl_2 für (5), (7) und (9). [b] Nujol-Verreibung. [c] $\delta(^3P, ^1H) < 0$ bedeutet niedriges Feld relativ zum Standard (H_3PO_4 extern oder TMS intern). [d] $[(CH_3)_3Si]_2N-$. [e] Raman.

Die Struktur von (9) wird gestützt durch das Auftreten einer starken Raman-Linie bei 1445 cm^{-1} [$\nu(\text{N}=\text{N})$] und durch die Äquivalenz der Signale der *tert*-Butylprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (vgl. Tabelle 1).

Die Zusammensetzung aller Verbindungen ist durch die Ergebnisse der Elementaranalyse sowie für (5) und (9) durch das Auftreten des Molekül-Ions als der höchsten Massenlinie im Massenspektrum gesichert^[5].

Arbeitsvorschriften:

(4) und (5): Zu einer Suspension von 13.5 g (0.1 mol) AlCl_3 , in 30 ml Toluol wird unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 28 g (0.1 mol) (3) in 30 ml Toluol unter Rühren und Kühlung (0°C) getropft. Die Lösung wird 3 bis 4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend kurz auf 40°C erhitzt. Das Lösungsmittel sowie gebildetes Trimethylsilylchlorid werden im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 50 ml Toluol aufgenommen, bei -20°C kristallisiert und durch einmalige Umkristallisation gereinigt. Ausbeute: 31 g (75 %) (4).

Durch Thermolyse bei 70°C/0.1 Torr in einer Sublimationsapparatur erhält man aus 20.5 g (0.05 mol) (4) 13 g (5), das durch erneute Sublimation bei 60°C/0.1 Torr gereinigt wird. Ausbeute: 11.5 g (78 %) (5), Fp=103 bis 104°C.

(7): Zu einer Suspension von 2.5 g (0.02 mol) AlCl_3 in 10 mL Toluol tropft man unter Rühren und Kühlung (0°C) 6.8 g (0.02 mol) (6). Hierbei fällt (7) als weißer Festkörper aus. Die Lösung wird bis zur Entfärbung gerührt. Der Feststoff wird über eine Fritte abfiltriert, mehrmals mit Toluol gewaschen, aus Dichlormethan bei -20°C umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 7.4 g (78%) (7), Zers.-P. 70°C .

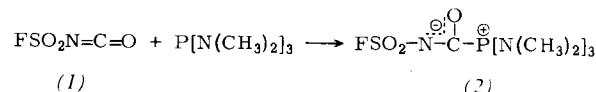
(9): Zu 6.1 g (0.02 mol) (5) in 30 ml Toluol werden bei Raumtemperatur unter Rühren 5 g (0.05 mol) *tert*-Butylazid gegeben, wobei unter schwacher Erwärmung N₂ freigesetzt wird. Nach Beendigung der N₂-Entwicklung werden Lösungsmittel sowie nicht umgesetztes Azid im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Toluol bei -70°C umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 7.9 g (84 %) (9), Fp = 95°C (Zers.).

Eingegangen am 24. September 1976 [Z 565]

Phosphorbetaine^[]**

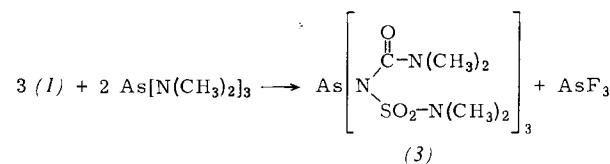
Von *Herbert W. Roesky* und *Georg Sidiropoulos*^[*]
Professor Oskar Glemser zum 65. Geburtstag gewidmet

Aus tertären Phosphanen und Fluorsulfonylisocyanat (1) lassen sich überraschenderweise sehr stabile Zwitterionen (2) gewinnen.



Während (1) explosionsartig mit Wasser reagiert und sein Addukt mit einem tertiären Amin nicht beständig ist^[1], lässt sich (2) aus Wasser ohne Zersetzung umkristallisieren. Die Betainstruktur konnte durch IR- und NMR-Untersuchungen^[2] wahrscheinlich gemacht werden: Im IR-Spektrum wird die C—O-Valenzschwingung bei 1620 Wellenzahlen beobachtet. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum tritt durch Kopplung mit dem Phosphoratom ein Dublett auf ($\delta_F = -50.52$ ppm, CFCl₃ als externer Standard, $J_{F-P} = 22$ Hz). Das ³¹P-NMR-Spektrum enthält infolge der Kopplung der Protonen mit dem Fluoratom ein Multiplett ($\delta_p = -34.2$ ppm in CH₃CN, 85 % H₃PO₄ als externer Standard). Die chemische Verschiebung fällt in den für vierfach koordinierten Phosphor erwarteten Bereich. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen bestätigen die Struktur (2), und die Elementaranalyse ergibt die Summenformel C₄H₁₈FN₄O₃.

Ein entsprechendes Betain kann man mit $(C_6H_5)_3P$ herstellen. Anders verhalten sich tertiäre Arsane: Mit (1) und $As[N(CH_3)_2]_3$ erhält man unter Umlagerung (3) und AsF_3 .



[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. G. Sidiropoulos
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt 50

[**] Diese Arbeit wurde durch Chemikalienspenden der Hoechst AG unterstützt.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (2): In einem 500-ml-Dreihalskolben läßt man zu 150 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 aus zwei Tropftrichtern 0.1 mol (12.5 g) (1) in 50 ml CH_2Cl_2 und 0.1 mol (16.3 g) $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ in 50 ml CH_2Cl_2 unter starkem Rühren bei -30°C tropfen. Nach der Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Zurück bleibt ein hellbrauner Festkörper, der aus CH_3CN oder H_2O umkristallisiert wird. $\text{Fp} = 140$ bis 142°C .

Eingegangen am 27. September 1976 [Z 566]

- [1] R. Graf, DBP 1000807 (1957); Chem. Abstr. 54, 1555 (1960).
[2] Herrn Dr. E. Niecke, Göttingen, danken wir für NMR-Messungen.

Komplexbildung mit Tetraazacycloalkan-N,N',N'',N'''-tetraessigsäuren in Abhängigkeit von der Ringgröße^[**]

Von Hermann Stetter und Wolfram Frank^[*]

Durch Umsetzung von 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan^[1,2], 1,4,7,10-Tetraazacyclotridecan^[1] und 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan^[1] mit Chloressigsäure in wäßrig-alkalischem Medium haben wir 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-N,N',N'',N'''-tetraessigsäure (1) [Fp des Trishydrochlorids 222°C (Zers.)], 1,4,7,10-Tetraazacyclotridecan-N,N',N'',N'''-tetraessigsäure (2) [Fp des Trishydrochlorids 185°C (Zers.)] und 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-N,N',N'',N'''-tetraessigsäure (3) [Fp = 310°C (Zers.)] dargestellt.

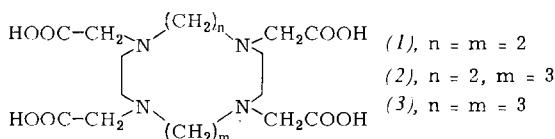


Tabelle 1. Basizitäts- und Stabilitätskonstanten [H_2O , 20°C , 0.1 N KCl] einiger Komplexe der Verbindungen (1) bis (3). Zum Vergleich sind die Werte für Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA) [4, 5] und 1,2-Diaminocyclohexan-N,N'-tetraessigsäure (CyDTA) [6] angegeben.

(1)	(2)	(3)	EDTA	CyDTA
pK _{Ca}	19.06	17.29	18.60	18.30
pK _{Ni}	17.25	15.75	15.26	18.40
pK _{Co}	18.42	14.98	15.00	16.10
pK _{Zn}	18.90	14.42	15.81	16.10
pK _{Pb}	19.89	15.63	14.73	18.20
pK _{Cr}	19.08	16.54	15.53	16.40
pK _{Mg}	11.03	6.36	3.02	9.12
pK _{Ca}	15.85	8.06	9.48	11.00
pK _{Sr}	12.80	11.70	6.15	8.80
pK _{Ba}	—	7.24	4.32	7.78
pK _{H₄Y}	4.41	3.28	3.46	2.00
pK _{H₃Y}	4.54	4.59	4.31	2.67
pK _{H₂Y}	9.73	9.18	9.75	6.13
pK _{H₁Y}	11.36	11.22	11.07	10.26
				11.70

Die Abtrennung der anorganischen Salze gelang mit dem stark basischen Ionenaustauscher DOWEX 2X8.

Das Komplexbildungsvermögen von (1), (2) und (3) wurde durch potentiometrische Titration nach der von G. Schwarzenbach entwickelten Methode^[3, 4] bestimmt. Tabelle 1 enthält die Ergebnisse. Danach ist (1) mit einem pK-Wert von 15.85

[*] Prof. Dr. H. Stetter, Dipl.-Chem. W. Frank

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[**] Diese Arbeit wurde vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.

der stärkste bisher bekannte Komplexbildner für Calcium. Bei (2) fällt die Stabilität des Strontiumkomplexes ($\text{pK} = 11.70$) verglichen mit den übrigen Erdalkalimetallkomplexen auf, während sich (3) durch unterschiedliche Komplexbildung mit Magnesium und Calcium auszeichnet.

Eingegangen am 6. August 1976 [Z 529]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 60239-18-1 / (1)-3HCl: 60239-19-2 / (2): 60239-20-5 /
(2)-3HCl: 60239-21-6 / (3): 60239-22-7 /
1,4,7,10-Tetraazacyclododecan: 294-90-6 /
1,4,7,10-Tetraazacyclotridecan: 295-14-7 /
1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan: 295-37-4 / Chloressigsäure: 79-11-8.

[1] H. Stetter u. K. H. Mayer, Chem. Ber. 94, 1410 (1961).

[2] J. E. Richman u. Th. J. Atkins, J. Am. Chem. Soc. 96, 2268 (1974).
[3] G. Schwarzenbach u. H. Ackermann, Helv. Chim. Acta 30, 1303 (1947); 31, 1029 (1948).

[4] S. Chabereck u. A. E. Martell, J. Am. Chem. Soc. 74, 6228 (1952).

[5] J. M. Lehn u. J. P. Sauvage, J. Am. Chem. Soc. 97, 6700 (1975).

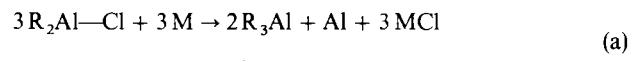
[6] J. H. Holloway u. C. N. Reilly, Analyt. Chem. 32, 249 (1960).

Die Al—Al-Bindung als leicht zugängliches Strukturelement metallorganischer Verbindungen

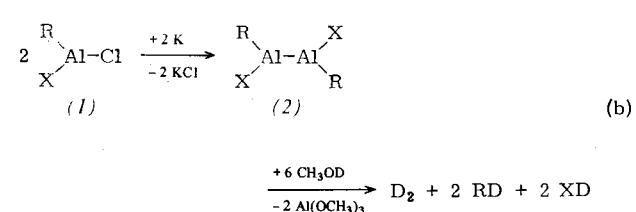
Von Heinz Hoberg und Siegfried Krause^[*]

Für das Auftreten von Al—Al-Bindungen gibt es Hinweise^[1], jedoch fehlt es nicht an kritischen Anmerkungen, die diesen Verbindungstyp in Frage stellen^[2].

Die Stabilität einer Al—Al-Bindung sollte sich durch Substituenten mit (+M)- oder (+I)-Effekt beeinflussen lassen. Tatsächlich fanden wir, daß bei der Enthalogenierung von $\text{R}(\text{X})\text{Al}-\text{Cl}$ (1), $\text{X}=\text{R}_2^1\text{N}$, R^1O , $\text{R}=\text{R}^1=i\text{-C}_4\text{H}_9$, mit Alkalimetallen in unpolaren Lösungsmitteln (z. B. Hexan) die unter Al-Abscheidung verlaufende Umsetzung (a)^[3] gar nicht oder



nur in untergeordnetem Maße stattfindet. Vielmehr entstehen Al—Al-Einheiten (2), die sich, nach Abfiltrieren von gebildetem Alkalimetallhalogenid und nicht umgesetztem Alkalimetall, bei der Solvolyse mit CH_3OD an der Bildung von Deuterium zu erkennen geben [Gl. (b)].



R	X	D ₂ -Bildung [% der nach Gl. (b) ber. Menge]
(a)	C_2H_5	0
(b)	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	92
(c)	C_2H_5	0
(d)	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	88
(e)	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	96

[*] Dr. H. Hoberg, Dipl.-Chem. S. Krause
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr