

In diesem Fall war von den beiden möglichen regiosomeren Cycloaddukten jeweils nur das der Struktur (4) nachweisbar. Die Gruppen  $-P(O)(C_6H_5)_2$  und  $-P(S)(C_6H_5)_2$  sowie  $-Sb(C_6H_5)_2$ <sup>[3]</sup> wirken nicht als Aktivatoren.

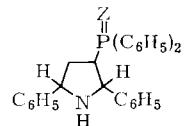
Da C—S-, C—Se- und C—As-Bindungen relativ leicht gespalten werden und die Gruppe  $-P(C_6H_5)_2$  nach Oxidation oder Quarternisierung CC-Verknüpfungen an den Cycloaddukten erlauben dürfte, erscheint der Anwendungsbereich der anionischen 1,3-Cycloaddition jetzt wesentlich erweitert.

Tabelle 1. Cycloadditionen in THF (Molverhältnis der Ausgangskomponenten jeweils 1:1).

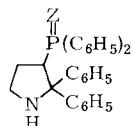
2-Aza-allyl-Verb.	G	Reaktions- Temp. [°C]	Zeit [h]	Cyclo- addukt	Ausb. [%]	Fp [°C]
(1)	$-S-C_6H_5$	–60 bis +20	2	(3a)	68	70–72
(1)	$-Se-C_6H_5$	–40	22	(3b)	77	159–161 [a]
(1)	$-P(C_6H_5)_2$	0 bis +20	24	(3c)	>42 [b]	—
(1)	$-As(C_6H_5)_2$	–40	48	(3d)	65	112–113
(2)	$-S-C_6H_5$	–60 bis +20	24	(4a)	64	227–229 [c]
(2)	$-Se-C_6H_5$	–50 bis –10	6	(4b)	42	198–200 [c]
(2)	$-P(C_6H_5)_2$	0 bis +20	24	(4c)	>65 [b]	—
(2)	$-Si(C_6H_5)_3$	–80 bis +20	20	(4d)	31	176–178

[a] Fp des Oxalates (freie Base ölig).

[b] Nicht isoliert, sondern durch Lustoxidation oder Umsetzung mit der berechneten Menge Schwefel in die Verbindungen (5) [aus (3c)] oder (6) [aus (4c)] umgewandelt. Ausbeute an (5a) und (6a) = Mindestausbeute an Cycloaddukt.



(5a), Z=O, 42 %, Fp=201 °C  
(5b), Z=S, 34 %, Fp=167–169 °C



(6a), Z=O, 65 %, Pikrat Fp=138 °C  
(6b), Z=S, 39 %, Fp=240 °C

[c] Fp des Pikrates (freie Base ölig).

Die Strukturen der neu dargestellten Verbindungen stimmen mit den Ergebnissen der Elementaranalyse und den Spektren (MS, IR, <sup>1</sup>H-NMR) überein. Die sterischen Verhältnisse an den Chiralitätszentren sind noch ungeklärt.

#### Arbeitsvorschrift

Synthese von (3a): Eine Lösung von 3.90 g (20 mmol) *cis*-2,3-Diphenylaziridin in 150 ml wasserfreiem THF, die unter N<sub>2</sub> gerührt wird, versetzt man bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium. Die Lösung wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das tiefrote Reaktionsgemisch wird auf –60 °C gekühlt, tropfenweise mit 2.72 g (20 mmol) Phenyl-vinyl-sulfid in 20 ml THF versetzt und dann 1/2 h bei –60 °C sowie 1 h bei +20 °C gerührt. Nach Zugabe von 20 ml H<sub>2</sub>O bei 0 °C wird dreimal mit je 100 ml CHCl<sub>3</sub> ausgeschüttelt. Der durch Eindampfen der getrockneten organischen Phasen erhaltene ölige Rückstand kristallisiert nach Zugabe von Ether/Petrolether (30 bis 60 °C) (1:2). Man erhält 4.5 g (68 %) kristallines (3a), dessen Fp (70 bis 72 °C) durch Umkristallisieren aus Methanol nicht erhöht wird.

Eingegangen am 18. November 1976 [Z 607]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 1605-06-7 / (2): 25564-63-0 / (3a): 61193-42-8 / (3b): 61193-44-0 / (3c): 61193-45-1 / (3d): 61193-46-2 / (4a): 61193-48-4 / (4b): 61193-50-8 / (4c): 61193-51-9 / (4d): 61193-52-0 / (5a): 61193-53-1 / (5b): 61193-54-2 / (6a): 61193-56-4 / (6b): 61193-57-5 / *n*-Butyllithium: 109-72-8 / Phenyl-vinyl-sulfid: 1822-73-7 / Phenyl-vinyl-selenid: 35167-28-3 / Diphenylvinylphosphoran: 2155-96-6 / Diphenylvinylarsan: 61193-58-6 / Triphenylvinylsilan: 18666-68-7.

[1] A. Busch, Dissertation, Universität Münster 1974.

[2] E. Popowski, Z. Chem. 14, 360 (1974).

[3] Das noch nicht beschriebene Diphenyl-vinyl-stiban (Öl, n<sub>D</sub><sup>20</sup>=1.6559) wurde durch Umsetzung von Diphenylstibanchlorid mit Vinylmagnesiumbromid in THF bei –10 °C mit 45 % Ausbeute gewonnen.

#### Isolierung und Schwingungsspektren bindungsisomerer Hexakis(thiocyanato-isothiocyanato)-Komplexe von Ruthenium(III) und Osmium(III)

Von Hans-Joachim Schwerdtfeger und Wilhelm Preetz<sup>[\*]</sup>

Seit der ersten Darstellung von (TBA)<sub>3</sub>[Ru(NCS)<sub>6</sub>] und (TBA)<sub>3</sub>[Os(NCS)<sub>6</sub>] (TBA<sup>+</sup> = Tetrabutylammonium) ist umstritten, ob der ambidente Ligand SCN<sup>–</sup> entsprechend der Theorie von Pearson<sup>[11]</sup> „weich“ über S (Thiocyanato) oder

„hart“ über N (Isothiocyanato) an das dreiwertige Zentralion koordiniert ist<sup>[2]</sup>. Die IR-Befunde lassen beide Möglichkeiten zu, und Austauschreaktionen mit S<sup>14</sup>CN<sup>–</sup> geben Hinweise sowohl auf *N*- als auch auf *S*-gebundene Gruppen<sup>[3]</sup>. Mit Hilfe der Hochspannungselektrophorese<sup>[4]</sup> konnten wir jetzt eindeutig zeigen, daß es sich in beiden Fällen um Gemische aus mindestens vier bzw. drei Bindungsisomeren vom Typ



bzw.



handelt.

Da die Wanderungsgeschwindigkeiten der komplexen Anionen im elektrischen Feld mit wachsendem *n* abgestuft jeweils um 5–10 % zunehmen, erhält man scharf getrennte, verschiedenfarbige Zonen. Nach der Elution werden die stabilen TBA-Salze ausgefällt. Sie ergeben deutlich verschiedene UV-, VIS-, IR- und Raman-Spektren, aber gleiche Analysenwerte. Es sind dies die ersten in reiner Form isolierten Bindungsisomere mit ausschließlich *N*- oder *S*-gebundenen SCN-Liganden. Alle bisher beschriebenen Isomere enthalten neben einem oder zwei SCN<sup>–</sup> noch andere Liganden<sup>[3]</sup>. Die Einstellung des Gleichgewichts zwischen mehreren Hexakis(thiocyanato-isothiocyanato)-Komplexen beweist, daß Ru<sup>III</sup> und Os<sup>III</sup> Grenzfälle zwischen den harten und weichen Säuren sind, so daß die Bindungsart der Liganden weitgehend statistisch bestimmt ist.

[\*] Prof. Dr. W. Preetz, Dipl.-Chem. H.-J. Schwerdtfeger  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel

Tabelle 1. Farben, IR- [a] und Raman-Banden [b] in  $\text{cm}^{-1}$  von  $(\text{TBA})_3[\text{Ru}(\text{NCS})_n(\text{SCN})_{6-n}]$ ,  $n=1, 2, 3, 4$ , und  $(\text{TBA})_3[\text{Os}(\text{NCS})_n(\text{SCN})_{6-n}]$ ,  $n=2, 3, 4$ .

Komplex	Farbe in Lsg.	$\nu_{\text{CN}}$		$2\delta_{\text{NCS}}$ Ra	$\delta_{\text{NCS}}$ Ra	$\delta_{\text{SCN}}$ Ra	$\nu_{\text{CS(N)}}$		$\nu_{\text{CS(S)}}$		$\nu_{\text{M-N}}$		$\nu_{\text{M-S}}$	
		IR	Ra				IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra
Ru, $n=1$	blaugrün	2110 sst	2118 m	948 s	475 m	431 s	817 s	825 m	698 ss	694 m	—	—	290 st, br	288 st, br
	blau-violett	2110 sst	2127 st	951 s	476 s	429 s	818 s	841 Sch 829 st	697 ss	696 m	312 s	309 Sch	291 st 278 st 272 st	286 st, br
Ru, $n=3$	rot-violett	2133 sst	2129 st	951 s	475 st	422 s	821 m	840 st 826 m	698 ss	693 m	317 m	302 m	298 st	284 st
	rot-violett	2128 sst	2145 sst	942 s	471 m	424 s	824 m	842 sst 826 Sch	—	700 s	337 st 327 sst 309 m	318 s 302 s	—	275 st
Os, $n=2$	gelb-orange	2114 sst	2119 m 2102 m	957 s	478 m	432 s	828 m	842 st	—	697 s	277 m	319 s 293 s	263 st 263 st	263 st
	gelb-orange	2124 sst	2125 st 2099 st	952 m	477 st	428 s	830 m	851 st 838 sst	—	696 s	281 st	315 s 291 m	260 st 260 st	266 st
Os, $n=4$	gelb	2132 sst	2130 st	954 m	476 st	427 s	829 st	853 sst	—	—	284 sst	315 m	256 s	265 st
		2117 sst	2112 st	2091 st				836 st				281 st		243 m

[a] Preßlinge (ca. 7 mg Komplex in 2 g RbI) bei 10 K; Beckman IR-9/11.

[b] Preßlinge (1 mg Komplex in 50 mg KBr) bei 77 K [6]; Cary 82.  $\nu_{\text{CS(N)}}$  = N-gebunden,  $\nu_{\text{CS(S)}}$  = S-gebunden,  $\delta_{\text{NCS}}$  = N-gebunden,  $\delta_{\text{SCN}}$  = S-gebunden.

Die Zuordnung der einzelnen Spezies stützt sich in Übereinstimmung mit Literaturdaten<sup>[5]</sup> vorwiegend auf die Intensitätsverhältnisse der  $\nu_{\text{CS(N)}}$ ,  $\nu_{\text{CS(S)}}$ ,  $\delta_{\text{NCS}}$ ,  $\delta_{\text{SCN}}$ ,  $\nu_{\text{M-N}}$  und  $\nu_{\text{M-S}}$ -Schwingungen (Tabelle 1). Die Interpretation der Schwingungsspektren ist schwierig, weil es sich bei den Komplexen mit  $n=2, 3, 4$  vermutlich um Gemische der beiden stereoisomeren Formen handelt.

#### Arbeitsvorschrift:

$(\text{TBA})_3[\text{Ru}(\text{NCS})_n(\text{SCN})_{6-n}]$ ,  $n=1, 2, 3, 4$  bzw.  
 $(\text{TBA})_3[\text{Os}(\text{NCS})_n(\text{SCN})_{6-n}]$ ,  $n=2, 3, 4$ :

1 g  $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$  oder  $\text{K}_2[\text{RuBr}_5(\text{OH})]$  und 3 g KSCN werden in 20 ml Wasser gelöst und 4 d bei Raumtemperatur belassen bzw. 0.5 g  $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$  oder  $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$  oder  $\text{K}_2[\text{OsI}_6]$  und 6 g KSCN werden in 30 ml Wasser 18 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abzentrifugieren der in beiden Fällen in geringer Menge auftretenden Zersetzungspunkte werden die Lösungen bei 0°C im Hochvakuum eingedampft. Bei der Extraktion mit Ether/Alkohol (1:1) erhält man tiefblaue bzw. orangerote Lösungen der Komplexgemische, die nur wenig KSCN enthalten. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer werden die Rückstände in wenig Wasser gelöst und in kleinen Portionen der Hochspannungselektrophorese unterworfen<sup>[4]</sup>. Die aus den ausgeschnittenen Zonen mit wenig eiskaltem Wasser eluierten Komplexe lassen sich mit einigen Tropfen einer 1 M (TBA)Br-Lösung als voluminöse Niederschläge fällen. Die Ausbeute liegt zwischen 25 und 60 mg für jeden der bindungsisomeren Komplexe.

Eingegangen am 8. November 1976 [Z 606]

CAS-Registry-Nummern:

$(\text{TBA})_3[\text{Ru}(\text{NCS})_1(\text{SCN})_5]$ : 61202-48-0 /  
 $(\text{TBA})_3[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{SCN})_4]$ : 61202-50-4 /  
 $(\text{TBA})_3[\text{Ru}(\text{NCS})_3(\text{SCN})_3]$ : 61247-56-1 /  
 $(\text{TBA})_3[\text{Ru}(\text{NCS})_4(\text{SCN})_2]$ : 61202-52-6 /  
 $(\text{TBA})_3[\text{Os}(\text{NCS})_2(\text{SCN})_4]$ : 61202-54-8 /  
 $(\text{TBA})_3[\text{Os}(\text{NCS})_3(\text{SCN})_3]$ : 61202-56-0 /  
 $(\text{TBA})_3[\text{Os}(\text{NCS})_4(\text{SCN})_2]$ : 61202-58-2.

[1] R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).

[2] H.-H. Schmidtke u. D. Garthoff, Helv. Chim. Acta 50, 1631 (1967); R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen u. W. N. Mills, Coord. Chem. Rev. 6, 407 (1971).

[3] S. Wajda u. K. Rachlewicz, Nukleonika 18, 407 (1973); Proc. III. Int. Symp. Specific Interactions between Molecules or Ions, Karpacz 1976, S. 551.

[4] W. Preetz, Fortschr. Chem. Forsch. 11, 375 (1969); W. Preetz u. H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. 407, 1 (1974).

[5] J. Lewis, R. S. Nyholm u. P. W. Smith, J. Chem. Soc. 1961, 4590; A. Turco u. C. Pecile, Nature 191, 66 (1961); D. Forster u. D. M. L. Goodgame, Inorg. Chem. 4, 715 (1965); A. Sabatini u. I. Bertini, ibid. 4, 959, 1665 (1965); J. L. Burmeister u. F. Basolo, ibid. 3, 1587 (1964).

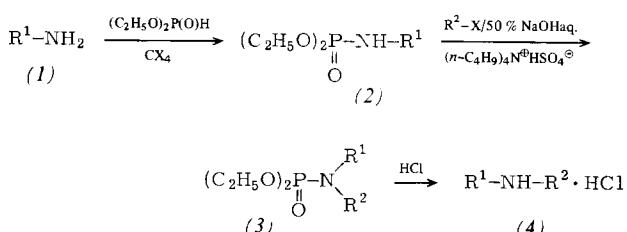
[6] H. Homborg u. W. Preetz, Spectrochim. Acta 32 A, 709 (1976).

#### Alkylierung von Diethyl-phosphoramiden – ein einfacher Weg von primären zu sekundären Aminen<sup>[\*\*]</sup>

Von Andrzej Zwierzak und Janina Brylikowska-Piotrowicz<sup>[\*]</sup>

Zur Umwandlung primärer in sekundäre Amine synthetisiert man gewöhnlich die entsprechenden Schiff-Basen und hydriert sie katalytisch. Verfahren zur direkten Alkylierung ergeben gewöhnlich Gemische von sekundären und tertiären Aminen oder benötigen teure und nicht leicht zugängliche Reagenzien.

Wir fanden, daß sich die aus primären Aminen (1) oder ihren Hydrochloriden mit hohen Ausbeuten darstellbaren<sup>[1]</sup> Diethylester (2) der N-Alkyl- oder N-Arylphosphoramidsäuren unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse leicht alkylieren lassen. Allerdings ist das Verfahren auf primäre Alkylhalogenide als Alkylierungsmittel beschränkt. Mit sekundären Alkylhalogeniden überwiegen Eliminierungsreaktionen. Die schützende Diethoxyphosphoryl-Gruppe wird aus dem Alkylierungsprodukt (3) mit gasförmigem HCl in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur abgespalten<sup>[2]</sup>. Tabelle 1 zeigt Beispiele und Ausbeuten.



[\*] Prof. Dr. A. Zwierzak, Dipl.-Chem. J. Brylikowska-Piotrowicz Institute of Organic Chemistry, Technical University (Politechnika) Zwirki 36, PL-90-924 Lodz 40 (Polen)

[\*\*] Organophosphorus Esters, Teil 12. – Teil 11: A. Zwierzak u. A. Sulewska, Synthesis, im Druck.