

ten 0.5 M etherischen LiAlH₄-Lösung unter Eiskühlung und starkem Rühren zugetropft (1 h). Man läßt bei Raumtemperatur nachrühren, zieht den Ether ab und filtriert; das restliche Benzol wird bei 1 Torr abgezogen. Bei 0.01 Torr und 80°C wird Si₆H₁₂ als farblose Flüssigkeit umkondensiert. Ausbeute 0.39 g (60.1%).

Eingegangen am 17. März 1977 [Z 698]

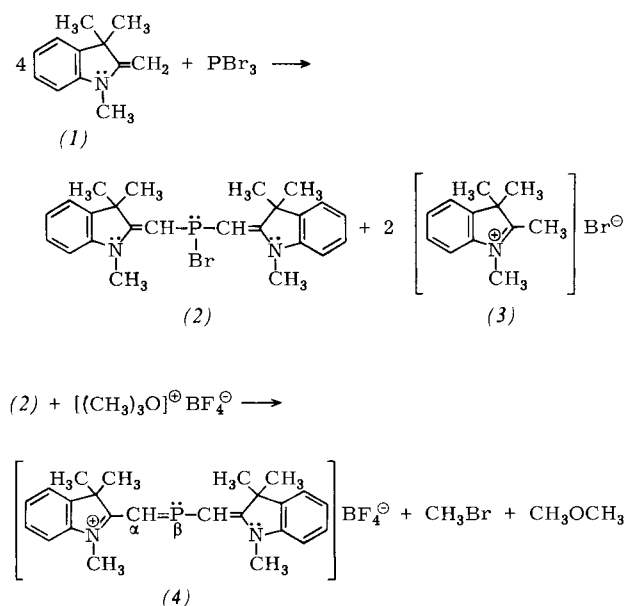
CAS-Registry-Nummern:
Si₆H₁₂: 291-59-8 / Si₆Ph₁₂: 1591-06-6.

- [1] E. Hengge, G. Bauer, Angew. Chem. 85, 304 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 316 (1973).
[2] F. S. Kipping, J. E. Sands, J. Chem. Soc. Trans. 119, 830 (1921).
[3] E. Hengge, D. Kovar, J. Organomet. Chem. 125, C29 (1977).
[4] J. D. Austin, C. Eaborn, J. D. Smith, J. Chem. Soc. 1963, 4744.
[5] E. Hengge, F. Lunzer, Monatsh. Chem. 107, 371 (1976).

Darstellung eines β -Phospha-trimethincyanin-Farbstoffes^[**]

Von Norbert Gamon und Christian Reichardt^[*]

Wir berichten hier über die erstmalige Darstellung eines β -Phospha-trimethincyanin-Farbstoffes. Bisher waren nur Phospha-monomethincyanine^[1,3], jedoch keine Phosphapoly-methincyanine mit dem Strukturelement —P= bekannt (vgl. ^[1-4]).



Setzt man das Enamin (1) mit Phosphortribromid in siedendem Dichlormethan um, so erhält man Brombis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phosphan (2) als gelbes, äußerst hydrolyseempfindliches Pulver^[5,6]. Die Darstellung von (4) aus (2), das in Chloroform nach Ausweis seines UV/Vis-Spektrums bereits geringfügig dissoziiert ist, gelingt durch Alkylieren des Bromid-Ions mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat. Das β -Phospha-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)trimethinium-

[*] Prof. Dr. C. Reichardt, Dipl.-Chem. N. Gamon
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind der Diplomarbeit von N. Gamon, Universität Marburg 1977, entnommen. – Vorgetragen auf dem 6. Internationalen Farbensymposium in Freudenstadt am 30. Sept. 1976.

tetrafluoroborat (4) bildet dunkelblaue, metallisch glitzernde, sehr feine Kristalle, die sich in Chloroform mit tiefblauer Farbe lösen ($\lambda_{\text{max}} = 586 \text{ nm}$)^[5,6].

Das ¹H-NMR-Spektrum von (4) (CDCl₃) weist u. a. für die beiden α -Methinprotonen ein Dublett bei 8.01 ppm ($J_{\text{HP}} = 15 \text{ Hz}$) auf, das ³¹P-NMR-Spektrum (CDCl₃) besteht aus einem Tieffeld-Signal mit angedeuteter Triplett-Struktur bei +355.8 ppm (H₃PO₄ als externer Standard)^[7]. Das ¹³C-NMR-Signal (CDCl₃) der α -Methin-C-Atome bei +122.0 ppm wird durch das benachbarte P-Atom in ein Dublett aufgespalten ($J_{\text{13C,31P}} = 39.7 \text{ Hz}$).

Tabelle 1. Längstwellige UV/Vis-Absorptionsmaxima von (4) und den analogen CH- und N-Verbindungen in Chloroform.

	$\bar{\nu}_{\text{max}}$ [cm ⁻¹]	$\epsilon \cdot 10^{-5}$ [l/mol · cm]	$ \Delta \bar{\nu} $ [cm ⁻¹]
β -CH-Cyanin	18080	1.39	0
β -P-Cyanin (4)	17060	≥ 0.64	1020
β -N-Cyanin	16610	1.14	1470

Tabelle 1 enthält einen Vergleich des UV/Vis-Absorptionsmaximums von (4) mit den Maxima zweier analoger Trimethincyanine. Die relativ zum β -CH-Cyanin auftretende bathochrome Verschiebung von 1020 cm⁻¹ (33 nm) läßt sich als Resultante zweier gegenläufiger Effekte verstehen: Der Ersatz der β -CH-Gruppe durch das elektropositive P-Atom sollte zu einer hypsochromen Verschiebung führen^[8], die jedoch durch die Verlängerung des Polymethinchromophors infolge des größeren Kovalenzradius des P-Atoms und die damit verbundene bathochrome Verschiebung überkompensiert wird. Das unter Berücksichtigung von Chromophorlänge und Elektronegativität zu $\bar{\nu}_{\text{max}} = 17210 \text{ cm}^{-1}$ (581 nm) berechnete Absorptionsmaximum von (4) stimmt gut mit dem gemessenen Wert (17060 cm⁻¹) überein.

Arbeitsvorschriften^[6]

(2): 13.9 g (80 mmol) (1) in 90 ml CH₂Cl₂ tropft man bei 25°C unter kräftigem Rühren zu 5.4 g (20 mmol) PBr₃ in 100 ml CH₂Cl₂ und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird ausgefallenes (3) abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand über eine Glasfritte dreimal mit je 50 ml Diethylether heißextrahiert. Das aus dem Extrakt auskristallisierende (2) wird 3 h bei 90°C/10⁻⁴ Torr getrocknet; Ausbeute 6.6 g (72%); Fp = 163–166°C (Zers.).

(4): 0.84 g (1.8 mmol) (2) und 0.27 g (1.8 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat werden in 25 ml Chloroform bei 25°C 1 h kräftig gerührt. Die filtrierte, tiefblaue Lösung wird mit 80 ml Petrolether überschichtet. Nach zwei Tagen wird ausgefallenes (4) abfiltriert und 30 min bei 70°C/10⁻⁴ Torr getrocknet; Ausbeute 98%; Fp = 220°C (Zers. unter Gasentwicklung).

Eingegangen am 15. März 1977 [Z 697]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 118-12-7 / (2): 62302-17-4 / (3): 21635-75-6 / (4): 62302-19-6 /
(4), β -CH-Cyaninanalogon: 61575-72-2 /
(4), β -N-Cyaninanalogon: 62302-20-9 / PBr₃: 1189-60-8 /
Trimethyloxoniumtetrafluoroborat: 420-37-1.

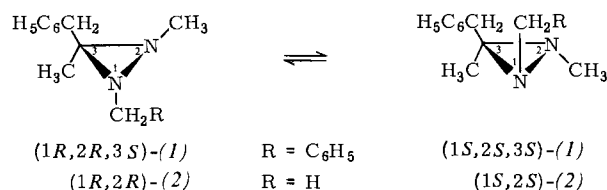
- [1] K. Dimroth, P. Hoffmann, Angew. Chem. 76, 433, 512 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 384 (1964); Chem. Ber. 99, 1325 (1966).
[2] A. J. Ashe III, J. Am. Chem. Soc. 93, 3293 (1971).
[3] Übersicht: K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 38, 1 (1973).
[4] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 846 (1966).
[5] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und mit der Konstitution übereinstimmende spektrale Daten.
[6] Wegen der extremen Hydrolyseempfindlichkeit von (2) und (4) wurden alle Versuche in absolut wasserfreien Lösungsmitteln unter Reinststickstoff durchgeführt.

- [7] Die ^{31}P -chemische Verschiebung von (4) ist am ehesten derjenigen von λ^3 -Phosphazenen vergleichbar: E. Niecke, R. Kröher, Angew. Chem. 88, 758 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 692 (1976).
 [8] H. Kuhn, Angew. Chem. 71, 93 (1959); wir danken Prof. Kuhn, Göttingen, für hilfreiche Diskussionen.

Präparative Trennung enantiomerer Diaziridine durch Säulenchromatographie an Triacetylcellulose^[**]

Von Harri Häkli und Albrecht Mannschreck^[*]

Mikrokristalline, gequollene Triacetylcellulose ist nach Hesse und Hagel^[2] ein vielseitiges Adsorbens für die säulenchromatographische Enantiomerentrennung. Wir erprobten sie als stationäre Phase für die Niederdruck-Flüssigkeits-Chromatographie enantiomerer Diaziridine. Die Möglichkeit der Trennung von Invertomeren dieser Verbindungsklasse war vorausgesagt^[3a] und an Diastereomeren, z.B. (1*R*,2*R*,3*S*)- und (1*S*,2*S*,3*S*)-(1), verwirklicht worden^[3b], doch scheiterte bisher die Anreicherung von Enantiomeren über diastereomere Salze mit optisch aktiven Säuren^[4]. In zwei Fällen^[5] gelang eine geringfügige kinetische Anreicherung, in einem weiteren Fall^[5b] (nach zusätzlicher Trennung über ein Chloral-Derivat) wurde eine Reinheit von 63.5% erreicht. Dieses Vorgehen setzt jedoch ein unsubstituiertes N-Atom voraus und liefert auf direktem Wege grundsätzlich nur eines der Enantiomere. Enantiomere wie (1*R*,2*R*)- und (1*S*,2*S*)-(2) sind wegen ihrer chiroptischen Eigenschaften von Interesse und weil ihre Racemisierung durch konsekutive Stickstoff-Inversionen^[1] über zwei zueinander enantiomere Übergangszustände verlaufen muß, während die Äquibrierung^[1] der Diastereomere von (1) kinetisch komplizierter ist.



3-Benzyl-1,2,3-trimethyldiaziridin^[3b], (\pm)-(2), wurde mit Ethanol/H₂O (96:4) an Triacetylcellulose^[2] (85 g, Korngröße 0.056 bis 0.071 mm, Säulenlänge 30 cm, Innendurchmesser 2.5 cm, 22°C) chromatographiert. Eine Membranpumpe sorgte für einen Fluß von ≈ 135 ml/h. Abbildung 1 zeigt ein analytisches Chromatogramm. Präparative Trennungen gelangen mit 100 mg (\pm)-(2), welche so durch zwei Säulen geleitet wurden, daß insgesamt sieben Durchgänge stattfanden („recycling“). Hierzu diente ein manuelles Dreh-Probenaufgabe-Ventil^[6], das außerdem bei jedem Durchlauf das erste, vorwiegend (+)-(2) enthaltende Zehntel des Eluats absonderte, so daß das Rest-Eluat nach Zerteilung in einem Fraktionensammler praktisch reines (-)-(2) ergab: 26 mg, $[\alpha]_{436}^{22} = -141 \pm 4^\circ$ (0.05 g/100 ml CCl₄), enantiomere Reinheit^[7] P = $97 \pm 3\%$. Die abgesonderten Eluat-Fronten enthielten insgesamt 46 mg

(+)-(2), $[\alpha]_{436}^{22} = +85 \pm 5^\circ$ (0.35 g/100 ml CCl₄), P = $59 \pm 3\%$. Die ^1H -NMR-Spektren stimmten mit denen von (\pm)-(2) überein^[1,3b], zeigten jedoch ca. 2 Gew.-% *n*-Hexan, die aus dem Elutionsmittel stammten. Zur Bestimmung von P dienten die Intensitäten von ^1H -NMR-Signalen bei Anwesenheit einer optisch aktiven Hilfsverbindung^[1,4,8]. (\pm)-(2) in [D₈]-Toluol weist bei 34°C in Gegenwart von 0.27 Äquivalenten (+)-Tris[3-(heptafluorbutyryl)-D-campherato]europium(III) zwei C—CH₃-Singulets bei $\delta = 2.87$ und 2.93 mit Halbwertsbreiten von 1.5 Hz auf. In den Proben mit angereichertem (+)-(2) überlagerte die Intensität des Signals bei $\delta = 2.87$; die (-)-(2)-Fraktionen zeigten praktisch nur das Signal bei $\delta = 2.93$. Da sich die Absorptionen der Enantiomere etwas überlappten, wurden die P-Werte durch mehrfaches Ausschneiden von Diagrammen, Zerlegen in die Komponenten und Wägen der Papierstücke ermittelt. Das CD-Spektrum von (-)-(2) in *n*-Hexan bei 25°C, berechnet für P = 100%, zeigte Maxima bei 268 nm ($\Delta\epsilon = -0.12 \text{ l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), 262 (-0.12), 256 (-0.08), 219 ($\approx +1.6$) und 214 ($\approx +1.7$).

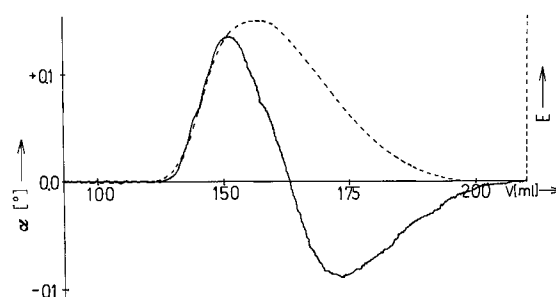


Abb. 1. Analytisches Chromatogramm von 50 mg (\pm)-(2) in Ethanol/H₂O (96:4) nach Durchgang durch eine Säule von Triacetylcellulose (vgl. Text). α : Drehwinkel (—) bei 365 nm an einem Durchfluß-Polarimeter. E: Extinktion (-----) bei 254 nm an einem Durchfluß-Photometer. V: Volumen des Eluats (Injektion bei V = 0).

Die thermische Racemisierung des chromatographisch erhaltenen (+)-(2) in Toluol bei 89.9°C wurde polarimetrisch bei 436 nm verfolgt. Sie lief nach 1. Ordnung ab und ergab eine Halbwertszeit von 56.9 min sowie $\Delta G^\ddagger = 27.57 \pm 0.02 \text{ kcal/mol}$ für eine *trans* \rightarrow *cis*-Stickstoffinversion^[1,3b]. Dies stimmt mit dem Wert $27.2 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$ ^[1] (C₂Cl₄, 89.9°C) für eine Inversion in den eingangs genannten Diastereomeren von (1) befriedigend überein.

Eingegangen am 17. März 1977 [Z 699]

CAS-Registry-Nummern:

(\pm)-(2): 23191-19-7 / (+)-(2): 62413-55-2 / (-)-(2): 62413-56-3 /
 Triacetylcellulose: 9012-09-3 / (+)-Tris[3-(heptafluorbutyryl)-D-campherato]europium(III): 34788-82-4.

- [1] A. Mannschreck, W. Seitz in IUPAC: XXIIIrd Int. Congr. Pure Appl. Chem., Vol. 2. Butterworths, London 1971, S. 309.
- [2] G. Hesse, R. Hagel, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 996 und frühere Arbeiten.
- [3] a) A. Mannschreck, R. Radeaglia, E. Gründemann, R. Ohme, Chem. Ber. 100, 1778 (1967); b) im Hinblick auf die abgebildeten Formeln werden diese beiden Stereoisomere genannt; in Wirklichkeit wurden die Racemate der beiden Diastereomere voneinander getrennt: A. Mannschreck, W. Seitz, Angew. Chem. 81, 224 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 212 (1969).
- [4] H. Häkli, R. Rauchsvalbe, G. Becher, A. Mannschreck, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] a) R. G. Kostyanovskii, A. E. Polyakov, V. I. Markov, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1975, 191; Chem. Abstr. 82, 170758 (1975); b) R. G. Kostyanovskii, A. E. Polyakov, G. V. Shustov, Tetrahedron Lett. 1976, 2059.
- [6] Fa. Latek GmbH, Heidelberg.
- [7] M. Raban, K. Mislow, Top. Stereochem. 2, 199 (1967).
- [8] A. Mannschreck, Nachr. Chem. Tech. 23, 295 (1975).

[*] Prof. Dr. A. Mannschreck, FK H. Häkli [*]
 Institut für Chemie der Universität
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

[*] Neue Adresse: Department of Chemistry, University of Jyväskylä, SF-40100 Jyväskylä 10 (Finnland).

[**] Protonenresonanz-Untersuchungen zur Inversion am dreibindigen Stickstoffatom, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. Dr. G. Hesse, Erlangen, informierte uns über Einzelheiten seines Trennverfahrens. Dr. G. Becher, Dipl.-Chem. T. Burgemeister und Dr. R. Rauchsvalbe, Regensburg, danken wir für Hinweise. — 4. Mitteilung: [1].