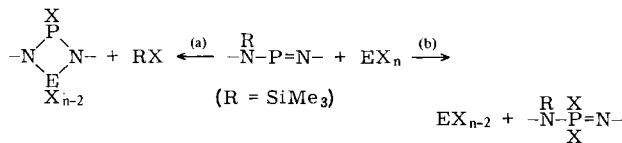


Viergliedrige Phosphor-Stickstoff-Metall-Heterocyclen mit zwitterionischer Struktur^[**]

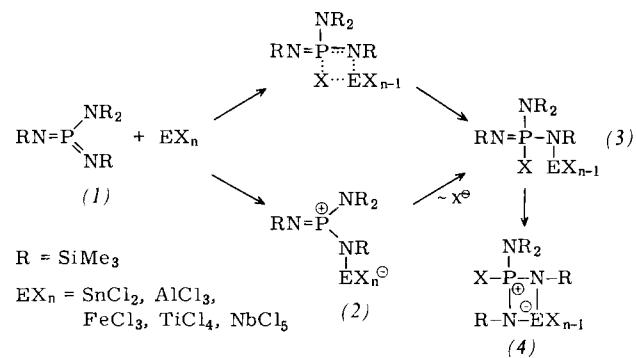
Von *Edgar Niecke, Rainer Kröher und Siegfried Pohl* [*]

Die Synthese viergliedriger Heterocyclen aus amin-silylierten Aminoiminophosphanen und Elementhalogeniden (a) ist wegen der α -Eliminierung vieler Lewis-Säuren (b) auf wenige Elemente beschränkt^[11].



Ausgehend von λ^5 -Phosphor-Stickstoff-Yliden beobachteten wir bei Reaktionen mit EX_n cyclisierende Halogensilan-Eliminierung^[2] [in Analogie zu (a)] sowie statt (b) nun Adduktbildung zu cyclischen Zwitterionen (4) mit dem Skelett $\text{^{\oplus}PN}_2\text{E}^{\ominus}$.

Wie am Beispiel der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphoran (1) mit Haupt- und Nebengruppenmetallhalogeniden gezeigt sei, ermöglicht diese Reaktion den Zugang zu neuen Phosphor-Stickstoff-Metall-Heterocyclen (4c-e)¹⁹ wie auch beim Metallatom eine Stabilisierung seltener Koordinationszahlen (Tabelle 1: (4a, d)).



Wir vermuten, daß die Heterocyclen durch intramolekularen Ringschluß aus den Zwischenstufen (3) hervorgehen, die ihrerseits in einer Vierzentrenreaktion gebildet werden. Möglicherweise wird im ersten Reaktionsschritt sogar die Stufe einer hochreaktiven Phosphenium-Spezies mit dreifach koordiniertem Phosphor (2) durchlaufen^[3], wobei sich der elektrophile Phosphor dann durch Chlorid-Wanderung stabilisiert.

Tabelle 1. Eigenschaften und spektroskopische Daten der Zwitterionen (4).

E ^(KZ)	$\delta(^3\text{P})$ [a]	$\delta(^1\text{H})$ [a]		v(NPN) [b] [cm ⁻¹]	v(PCl) [b] [cm ⁻¹]	Fp [°C]	Farbe	
		NSiMe ₃	($^4\text{J}_{\text{HP}}$) N(SiMe ₃) ₂					
(4a)	Sn ⁽³⁾	17.7 [c]	0.24 (0.45 Hz)	0.51	1155, 1108	530	117	weiß
(4b)	Al ⁽⁴⁾	26.3	0.27 (0.65 Hz)	0.54	1147, 1089	556	132	weiß
(4c)	Fe ⁽⁴⁾	[d]	[d]	[d]	1135, 1080	535	> 110 (Zers.)	rotbraun
(4d)	Ti ⁽⁵⁾	18.0	0.53 ([e])	0.49	1100, 1058	543	> 90 (Zers.)	orange
(4e)	Nb ⁽⁶⁾	28.1	0.62 (0.65 Hz)	0.56	1071, 1002	558	> 130 (Zers.)	gelb

[a] 30proz. Lösung in CH_2Cl_2 mit TMS als internem ($^1\text{H-NMR}$) bzw. H_3PO_4 als externem Standard ($^{31}\text{P-NMR}$) bei Raumtemperatur. [b] Nujol-Verreibung. [c] $\text{J}_{\text{P}^{117.119}\text{Sn}} = 191.6, 197.1 \text{ Hz}$. [d] Substanz ist paramagnetisch. [e] Nicht aufgelöst.

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. R. Kröher
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Dr. S. Pohl
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

[**] 14. Mitteilung über Untersuchungen an Phosphazenen der Koordinationszahl 2 und 3. – 13. Mitteilung: *E. Niecke, H. G. Schäfer, Angew. Chem. 89, 817 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 783 (1977).*

Die Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen (4) als viergliedrige PN_2E -Ringe mit zwitterionischer Struktur ist durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, Massenspektrum^[4], ^1H , ^{31}P -NMR- und charakteristische IR-Daten (Tabelle 1) sowie für (4d) durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert.

Während die Koordination der Metalle in (4a, b, e) (KZ = 3, 4, 6) erwartungsgemäß^[5] zu magnetischer Äquivalenz der direkt am Ring gebundenen Trimethylsilylgruppen führt, sind diese Substituenten in (4d) anisochron. Dieser Befund, der durch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (4d)^[6] bestätigt wird, ist in Übereinstimmung mit einer trigonal-bipyramidalen Koordination des Titanatoms mit einem N-Atom in axialer und dem anderen in äquatorialer Position. Hochtemperatur- ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen zeigen, daß die beiden zugehörigen SiMe_3 -Gruppen – unabhängig von der Konzentration der Lösung^[7] – bei 37(2)°C äquilibrieren. Dies spricht für einen intramolekularen Prozeß am Titanatom (Berry-Pseudorotation oder Turnstilerotation), wie er zur Interpretation von Austauschphänomenen am pentakoordinierten Phosphor herangezogen wurde^[8].

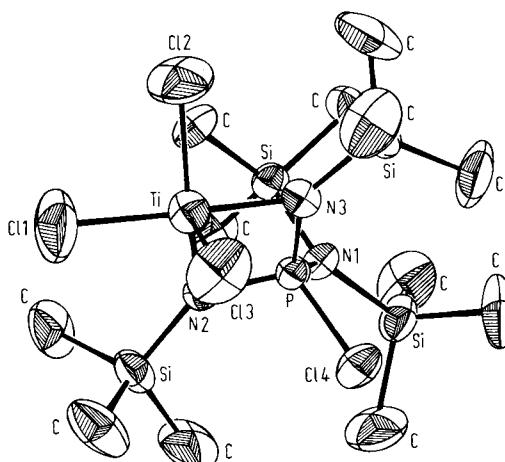


Abb. 1. Molekülstruktur von (4d) (ohne H-Atome; Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

Wichtigste Bindungslängen [pm] und -winkel [°]:

Wichtige Bindungsangaben [pm] und Winkel [°]:
 Ti—Cl1 225.1(3), Ti—Cl2 223.5(3), Ti—Cl3 219.7(3), Ti—N2 201.0(5), Ti—N3 204.8(5), P—N2 161.3(5), P—N3 159.7(5), P—N1 162.2(5), P—C14 203.6(3);
 Cl1—Ti—Cl2 92.1(1), Cl1—Ti—Cl3 102.0(1), Cl1—Ti—N2 90.1(2), Cl1—Ti—N3 155.8(2), Cl2—Ti—Cl3 108.7(1), Cl2—Ti—N2 140.7(2), Cl2—Ti—N3 90.3(2), Cl3—Ti—N2 109.2(2), Cl3—Ti—N3 100.1(2), N2—Ti—N3 73.1(2), Ti—N2—P 94.8(2), Ti—N3—P 93.8(2), N2—P—N3 97.8(3).

Die Titanverbindung (4d) kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 943.9(1)$, $b = 1718.3(3)$, $c = 1724.2(3)$ pm, $\beta = 92.12(1)^\circ$, $V = 2795 \cdot 10^6$ pm 3 ; $Z = 4$. Die Verfeinerung mit den Strukturfaktoren von 3866 beobachteten Reflexen [$I > 1.968 \sigma(I)$] konvergierte zum ungewichteten R-Wert von 7.0 % ($R_w = 6.5$ %). Abbildung 1 gibt die Molekülstruktur mit den Schwingungsellipsoiden der Atome wieder (die Positionen der H-Atome konnten nicht lokalisiert werden).

Der aus den Atomen Ti, N2, P, N3 gebildete Vierring ist in den Fehlergrenzen planar. Die Koordination des Titanatoms kann als eine verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden. Die beiden Stickstoffatome im Ring besetzen unterschiedliche Positionen (axial und äquatorial), was die NMRspektroskopischen Befunde bestätigt. Auch zeigen die an Titan gebundenen Chloratome größere Koeffizienten der anisotropen Temperatursfaktoren als das an Phosphor gebundene Chloratom; dieser Befund ist aufgrund des in Lösung beobachteten Austauschprozesses möglicherweise auf eine dynamische Fehlordnung zurückzuführen.

Arbeitsvorschrift

Unter N_2 -Schutz wird zur Suspension von 0.02 mol Metallhalogenid in 20 ml Toluol bei Raumtemperatur unter Röhren eine Lösung von 7.3 g (0.02 mol) (1) in 10 ml Toluol getropft. Das Reaktionsgemisch wird 5 h nachgerührt.

(4a, b): Das Lösungsmittel wird bei $40^\circ C/0.1$ Torr abgezogen und der Rückstand zweimal bei $75^\circ C/0.1$ Torr (4a) bzw. $85^\circ C/0.1$ Torr (4b) sublimiert. Ausbeute 7.8 g (70%) (4a) bzw. 4.5 g (45%) (4b).

(4c): Die Reaktionslösung wird bis zur Kristallisation (ca. 80 h) stehengelassen. Einmaliges Umkristallisieren liefert 7.6 g (72%) (4c).

(4d, e): Die Reaktionslösung wird auf $-20^\circ C$ abgekühlt, wobei (4d) bzw. (4e) auskristallisiert. Umkristallisation ergibt 6.8 g (55%) (4d) bzw. 4.6 g (37%) (4e).

Eingegangen am 9. September 1977 [Z 841]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52111-28-1 / (4a): 64413-72-5 / (4b): 64413-71-4 / (4c): 64413-70-3 / (4d): 64413-69-0 / (4e): 64413-68-9 / $SnCl_2$: 7772-99-8 / $AlCl_3$: 7446-70-0 / $FeCl_3$: 7705-08-0 / $TiCl_4$: 7550-45-0 / $NbCl_5$: 10026-12-7 / ^{13}C : 14762-74-4.

[1] Übersicht: E. Niecke, O. J. Scherer, Nachr. Chem. Tech. 23, 395 (1975).

[2] Unter Bildung von Heterocyclen des Typs

$RN=P(X)-N(R)-E(X_{n-2})-NR$ ($R=SiMe_3$; $EX_n=BCl_3$, $SiCl_4$): E. Niecke, R. Kröher, noch unveröffentlicht.

[3] Dafür spricht die Bildung des zu (4b) isomeren Heterocyclus $R_2N^+-P(Me)-N(R)-SiMe_2-N^+-AlCl_3$ als Nebenprodukt, die durch Methanid-Wanderung aus (2) erklärbar ist.

[4] MS (70 eV) in m/e: M (bezogen auf die häufigste Isotopenvariante) 555 (2%) (4a), 499 (2%) (4b), 526 (1%) (4c); $\{M-EX_n, -Me\}$ 350 (100%) (4a, b, c).

[5] Vorausgesetzt wird eine angenähert planare Anordnung der Liganden am Ringstickstoff.

[6] $\delta(^{13}C)=5.67$, 6.34, $^3J_{CP}=2.0$, 2.8 Hz ($NSiC_3$); 3.28, $^3J_{CP}=3.6$ Hz ($-N(SiC_3)_2$); 30proz. Lösung in $CDCl_3$ (TMS int.) bei Raumtemperatur.

[7] 2- bis 30proz. Lösung in $ClCH_2CH_2Cl$ (1H) bzw. $CDCl_3$ (^{13}C).

[8] a) R. S. Berry, J. Chem. Phys. 32, 933 (1960); b) P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pföhl, F. Ramirez, E. A. Tsolis, I. Ugi, Angew. Chem. 83, 691 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 687 (1971).

[9] Heterocyclen mit dem Skelett $PN_2E^{(KZ)}$, $E=Al^{(4)}$, $Sn^{(6)}$, sind bekannt: H. Schmidbaur, K. Schwirten, H. H. Pickel, Chem. Ber. 102, 564 (1969); O. J. Scherer, G. Schnabl, Inorg. Chim. Acta 19, L38 (1976).

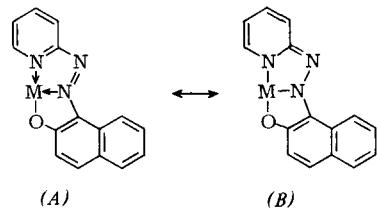
Intramolekulare oxidative Azopyridin-Addition an Phosphor(III)^[1]

Von Alfred Schmidpeter und Josef Helmut Weinmaier^[*]

1-(2-Pyridylazo)- und 1-(Thiazol-2-ylazo)-2-naphthol, (2) und (3), kurz PAN und TAN genannt, werden als Indikatoren für die komplexometrische Titration und als Reagenzien für

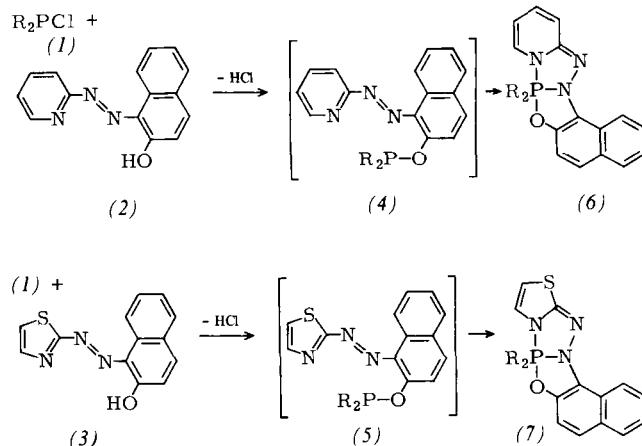
[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. J. H. Weinmaier
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

die Lösungsmittlextraktion und spektrophotometrische Bestimmung vieler Metallionen verwendet. Sie wirken dabei als einwertig-dreizähnige Chelatliganden. Ihre Bindung an das Metallion dürfte durch eine synergetische $d \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübertragung vom Metall zum Azopyridinsystem^[2] mitbestimmt werden. Mit Valenzstrichen ausgedrückt, überlagert sich der Donor/Acceptor-Beziehung (A) zwischen Ligand und Metallion eine Redox-Beziehung (B).



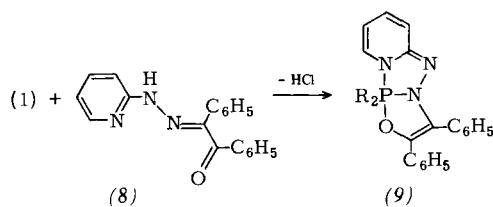
M = Metalläquivalent

Wie Metallionen kann auch dreiwertiger Phosphor zugleich Elektronen übernehmen und übertragen. Tatsächlich reagieren (2) und (3) mit Chlorphosphanen (1) in prinzipiell gleicher Weise wie mit Metallionen, d.h. als dreizähnige Liganden. Wegen des höheren Reduktionsvermögens von P^{III} wird dabei aber die oxidative Addition im Sinne der Formel (B) verwirklicht, und es entstehen die Bicyclophosphorane (6) und (7).



Die Reaktionen laufen wahrscheinlich über die Substitutionsstufen (4) und (5). Der zweite Schritt ist dann jeweils eine [4+1]-Cycloaddition an P^{III} ^[3], die eigentlich auf einige Heterodiene beschränkt ist, in dieser intramolekularen Version aber auch vom Azopyridin-System gegeben wird^[4, 5].

Eine aus sieben Atomen bestehende Kette gleicher Funktionalität wie in (2), aber mit 1,5-verschobenem Proton liegt im N' -(2-Pyridyl)benzil-monohydrazon (8) vor. Es bildet wie (2) Metallchelate^[6] und reagiert mit (1) zu den Bicyclophosphoranen (9).



Die Hochfeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Signale (Tabelle 1) belegt, daß der Phosphor in (6), (7) und (9) Pentakoordination erreicht. Der Bicyclus dürfte planar sein, d.h. sich meridional in die trigonal-bipyramidale Konfiguration einfügen. Dem entspricht, daß die Substituenten am Phosphor bei $R^1=R^2$ im 1H -NMR-Spektrum äquivalent sind und daß ihre Signale