

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).

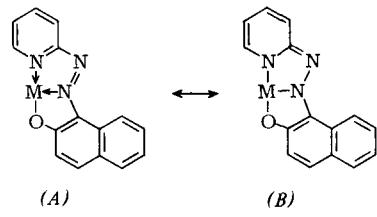
Intramolekulare oxidative Azopyridin-Addition an Phosphor(III)^[1]

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

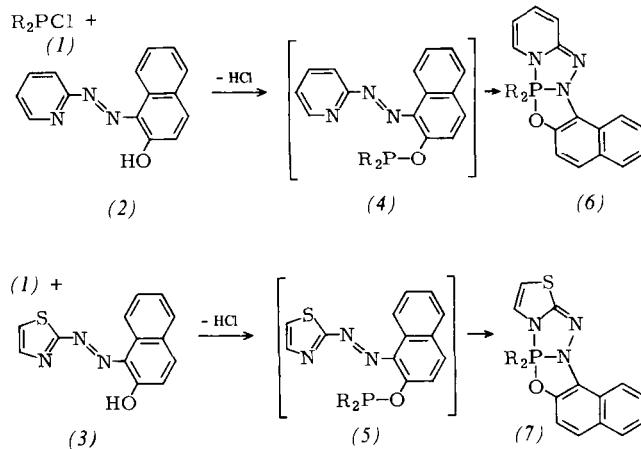
[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. J. H. Weinmaier
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

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).



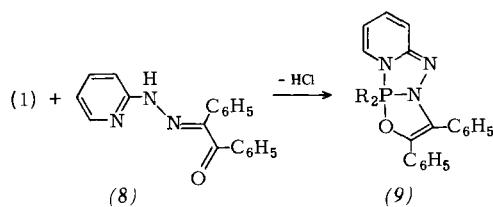
M = Metalläquivalent

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

durch $^{2,3}J_{\text{PH}}$ -Kopplungen ($J_{\text{PH}} = 13$ bis 15 Hz, $J_{\text{PN},\text{OCH}} = 14$ bis 15 Hz) aufgespalten sind, die für die äquatoriale Stellung üblich sind. Ausnahmen bilden (9i) mit nicht äquivalenten Methylengliedern im Dioxaphospholan-Ring und vermutlich auch (9j). Die axial-äquatoriale Stellung des dritten Rings zwingt hier den Bicyclus in die faciale Position (vgl. ^[7]). Die beiden Thiazol-Protonen in (7) geben ABX-Signale mit $\delta^1\text{H}(4) = 6.0$ bis 6.7 ; $J_{\text{PNCH}} = 1.0$ bis 1.5 Hz und $\delta^1\text{H}(5) = 5.6$ bis 5.9 ; $J_{\text{PNCH}} = 1.4$ bis 4.2 Hz.

Tabelle 1. Farbe, Schmelzpunkte [°C] und $\delta^{31}\text{P}$ der Verbindungen (6), (7) und (9). Wenn für eine Verbindung kein Schmelzpunkt angegeben ist, liegt sie als Öl vor.

	R ¹	R ²	(6)	(7)	(9)		
(a)	CH ₃	CH ₃	dunkelrot	-35.2	dunkelrot	-34.9	dunkelrot 107–108
(b)	CH ₃	C ₆ H ₅					orange -37.8
(c)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	orange 160–162	rot 184–186		-45.8	rot 164–166
(d)	CH ₃	(CH ₃) ₂ N					rot -37.1
(e)	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	orange 155–158	hellgelb 141–143	-37.6		rot -40.0
(f)	CH ₃ O	CH ₃ O	dunkelgelb 130 (Zers.)	rot 152–153	-49.0		rot -52.5
(g)	C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅ O	rot	-59.1	dunkelrot	-54.8	
(h)		CH ₃ NC ₂ H ₄ NCH ₃					orange 115–117
(i)		OC ₂ H ₄ O					gelb 110 (Zers.)
(j)		OC ₆ H ₄ O					dunkelgelb -29.4

Arbeitsvorschrift

20 mmol (2), (3) oder (8) und 20 mmol Triethylamin in 30 ml wasserfreiem Benzol (Suspension) werden unter N₂ mit 20 mmol Chlorphosphan (1) versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur trennt man das Triethylammoniumchlorid ab, wäscht mit Benzol, dampft die Filtrate ein, chromatographiert das Rohprodukt an Al₂O₃ und/oder kristallisiert aus Acetonitril um. Zum Teil gelang es nicht, die Produkte zu kristallisieren.

Eingegangen am 6. Oktober 1977 [Z 852]

- [1] 25. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 24. Mitteilung: P. Friedl, G. Huttner, J. Luber, A. Schmidpeter, Chem. Ber. 111 (1978), im Druck.
- [2] D. A. Balderup, A. B. P. Lever, R. V. Parish, Inorg. Chem. 8, 107 (1969).
- [3] A. Schmidpeter, J. H. Weinmaier, Angew. Chem. 87, 517 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 489 (1975).
- [4] Gleichtes gilt für den zweiten Schritt der Addition von (2) und (3) an ein 1,2,4,3^λ-Triazaphosphol: A. Schmidpeter, M. Junius, J. H. Weinmaier, J. Barrans, Y. Charbonnel, Z. Naturforsch. B32, 841 (1977).
- [5] Die [4+1]-Addition von Azopyridin an ein Carben ist beschrieben worden: J. Markert, E. Fahr, Tetrahedron Lett. 1967, 4337.
- [6] B. Chiswell, F. Lions, M. L. Tomlinson, Inorg. Chem. 3, 492 (1964).
- [7] A. Schmidpeter, D. Schomburg, W. S. Sheldrick, J. H. Weinmaier, Angew. Chem. 88, 851 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 781 (1976).

Stabile Thiocarbonyl-ylide

Von Kazuhiro Nakasui, Keitaro Nishino, Ichiro Murata, Hisanobu Ogoshi und Zen'ichi Yoshida^[*]

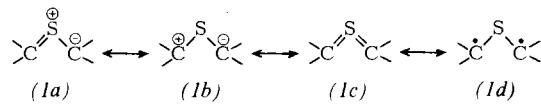
Thiocarbonyl-ylide (1) sind eine Verbindungsklasse, für die sich viele Resonanzstrukturen angeben lassen, z. B. die

[*] Dr. K. Nakasui, K. Nishino, Prof. Dr. I. Murata [+] Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

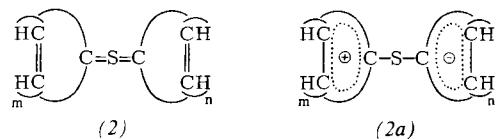
Dr. H. Ogoshi, Prof. Dr. Z. Yoshida Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

[+] Korrespondenzautor.

1,3-dipolare Struktur (1b)^[1], die Struktur (1c) mit vierwertigem Schwefel^[2] und die Diradikalstruktur (1d). Seit Kellogg et al.^[3] Thiocarbonyl-ylide als Zwischenstufen nachwiesen, sind stabile Thiocarbonyl-ylide mehrerer Typen dargestellt worden^[4].



Thiocarbonyl-ylide der allgemeinen Formel (2), die zwei maximal ungesättigte Ringe mit ungerader Anzahl Kohlenstoffatome enthalten, könnten durch Beteiligung der aromatischen dipolaren Struktur (2a) am Grundzustand stabilisiert werden, wenn jeder der beiden Ringe die Hückel-Regel erfüllt. Die einfachste Verbindung dieses Typs ist (2), m=1, n=2. Wir berichten hier über die Synthese der ersten stabilen Thiocarbonyl-ylide dieses Typs.



Da das 1,2-Bis(diisopropylamino)cyclopropylsystem^[5a] und die Tricyancyclopentadienylsysteme^[6] stabile Kationen bzw. Anionen ergeben, gingen wir von Bis(diisopropylamino)cyclopropenthion (3)^[5a] und 1-(Phenylodonium)-2,3,5- (4a)^[7] oder 1-(Phenylodonium)-2,3,4-tricyancyclopentadienid (4b)^[7] aus. Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen (3) und (4a) oder (4b) in siedendem Chloroform entstanden die erwarteten Thiocarbonyl-ylide (5a) bzw. (5b)^[4d]. In beiden Fällen ließen sich die Ausgangsstoffe nach 1.5 h nicht mehr nachweisen; die Produkte waren nach Chromatographie (kurze Säule, Al₂O₃, CH₂Cl₂) fast rein. Ihre Struktur wurde durch Elementaranalyse und Spektren (Tabelle 1) gestützt. (5a) und (5b) bilden an der Luft recht stabile farblose Kristalle vom Fp = 248–250 bzw. 269–271 °C (jeweils aus CH₂Cl₂/Heptan); Ausbeute 86 bzw. 71 %.

