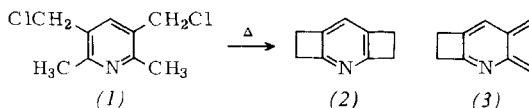


Aufarbeitung erhält man das Pyridin (2) in ca. 50% Ausbeute. Fraktionierende Sublimation ($40^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr) zur Trennung von (2) und (1) ergibt farblose Kristalle, $\text{Fp} = 117.5\text{--}118.5^{\circ}\text{C}$. Die Struktur wurde aus den Spektren und den chemischen Eigenschaften abgeleitet^[6].



Die Umsetzung von (2) mit Bis(trimethylsilyl)acetylen ohne Lösungsmittel (200°C , 12 h) mit anschließender Oxidation mit Dichlordicyan-p-benzochinon (in Benzol, 80°C , 2 h) ergab nach Desilylierung (konz. H_2SO_4 , 80°C , 1 min) Acridin.

Die Isolierung von (2) unter Bedingungen, die günstig für die Einstellung des Gleichgewichts mit dem ringoffenen „o-Lutidiylen“ (3) sind, legt eine beträchtliche restliche Aromatizität in (2) nahe. Diese geht auch aus den NMR-Daten und dem Elektronenspektrum hervor: es zeigt im Vergleich mit Spektren bisanellierte Modellverbindungen erwartungsgemäß bathochrome Verschiebungen und größere Extinktionskoeffizienten^[7]. Die beträchtliche Ringspannung in (2) wird sowohl durch die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum als auch durch die ^{13}C -H-Kopplungskonstanten widergespiegelt^[8].

Eingegangen am 2. Februar 1979 [Z 202b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 69961-31-5 / (2): 69961-32-6 / (3): 69961-33-7.

- [1] Neuere Arbeiten: C. Santiago, R. W. Gandour, K. N. Houk, W. Nutakul, W. E. Cravey, R. P. Thummel, J. Am. Chem. Soc. 100, 3730 (1978); R. P. Thummel, W. Nutakul, J. Org. Chem. 42, 300 (1977); 43, 3170 (1978); D. Davalian, P. J. Garratt, M. M. Mansuri, J. Am. Chem. Soc. 100, 980 (1978); P. Perkins, K. P. C. Vollhardt, Angew. Chem. 90, 648 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 615 (1978).
- [2] M. J. S. Dewar, A. J. Harget, N. Trinajstic, J. Am. Chem. Soc. 91, 6321 (1969); G. Häfeling, L. Steinmann, Angew. Chem. 89, 48 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 47 (1977).
- [3] R. P. Thummel, D. K. Kohli, J. Org. Chem. 43, 4882 (1978).
- [4] B. M. Mikhailov, T. K. Kozminskaya, Zh. Obshch. Khim. 26, 2042 (1956); Chem. Abstr. 51, 5072 (1957).
- [5] R. Gray, L. G. Harruff, J. Krymowski, J. Peterson, V. Boekelheide, J. Am. Chem. Soc. 100, 2892 (1978); P. Schiess, M. Heitzmann, Helv. Chim. Acta 61, 844 (1978).
- [6] MS: $m/e = 131.0732$ (ber. 131.0735, M^+ , 84%), 130 (100%), 91 (25%), 65 (42%), 51 (21%), 39 (25%); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.96$ (br. s, 1 H), 3.30 (m, 4 H), 2.98 (m, 4 H); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 26.8$ (t, $J_{\text{C}-\text{H}} = 139.9$ Hz), 34.2 (t, 138.6 Hz), 124.4 (d, 163.5 Hz), 138.6, 161.7; UV (95% Ethanol): $\lambda_{\text{max}} = 286$ nm sh ($\lg \epsilon = 3.94$), 289 (3.97), 292 sh (3.95), 299 sh (3.74); IR (CHCl_3): $\nu_{\text{max}} = 2980, 2937, 1599, 1369, 1244, 905$ cm $^{-1}$.
- [7] R. P. Thummel, D. K. Kohli, J. Org. Chem. 42, 2743 (1977).
- [8] Anmerkung bei der Korrektur (23. Apr. 1979): Eine unabhängige Synthese von (2) wurde soeben veröffentlicht: R. P. Thummel, D. K. Kohli, Tetrahedron Lett. 1979, 143.

Cyanohalogenophosphate(III) – hypervalente Anionen mit λ^5 -Phosphor(III)^[**]

Von Alfred Schmidpeter und Franz Zwaschka^[*]

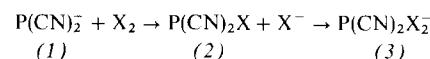
Zu den typischen Reaktionen der Halogenid-Ionen X^- zählt ihre Vereinigung mit einem Halogen-Molekül X_2 zu den linearen Trihalogenid-Ionen X_3^- . Sind unterschiedliche Halogene X beteiligt, so bildet das elektropositivere das Mittelglied^[2]. Das Dicyanophosphid-Ion (1) addiert in Einklang mit dem postulierten Pseudohalogencharakter^[1] bei Raumtemperatur Brom und Iod zu Anionen (3) vom X_3^- -Typ mit $\text{P}(\text{CN})_2$

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

[**] 2. Mitteilung über Cyanphosphorverbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. Mitteilung: [1].

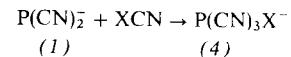
als Mittelglied. Diese hypervalenten Anionen sind Dicyanodihalogenophosphate(III). Ihre Kronenether-Natriumsalze lassen sich kristallin isolieren.

Die oxidative Halogenaddition an (1) kann zumindest formal in zwei Schritte zerlegt werden:

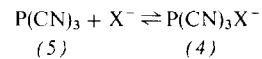


Dabei überrascht, daß die Reaktion nicht bloß zum Dicyanohalogenphosphan (2), sondern zum hypervalenten (3) führt^[3]. Auch in Lösung ist (3), $\text{X} = \text{Br}$ oder I , dissoziationsstabil, wie die charakteristische Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals (siehe Tabelle 1) zeigt. Die Chloraddition an (1) ergibt unter den gleichen Bedingungen nur (2), $\text{X} = \text{Cl}$.

Verwendet man zur Addition anstelle der Halogene Brom oder Iodcyan, so entstehen die Tricyanohalogenophosphate(III) (4), $\text{X} = \text{Br}$ bzw. I :



Diese Ergebnisse legten nahe, daß Phosphortricyanid (5) \cong (2), $\text{X} = \text{CN}$, Halogenid-Ionen zu den hypervalenten Anionen (4) aufnimmt:



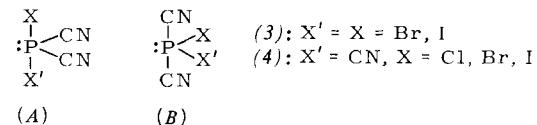
Tatsächlich reagiert (5) mit Kronenether-Natriumchlorid, -bromid und -iodid unter Bildung NMR-spektroskopisch mobiler Gleichgewichte zu (4). Dabei fällt die chemische Verschiebung $\delta^{31}\text{P}$ mit der Halogenidzugabe bis zum Äquivalenzpunkt linear, darüber hinaus aber nicht mehr nennenswert ab. Alle Gleichgewichte (d. h. auch das für $\text{X} = \text{Cl}$) liegen also weit auf der rechten Seite, und alle drei Kronenether-Natriumsalze können auch kristallin isoliert werden.

Tabelle 1. $\delta^{31}\text{P}$ -Daten der Verbindungen (2), (3) und (4) (in Tetrahydrofuran, Standard H_3PO_4).

| X | (2) | (3) | (4) |
|----|-----|------------|------|
| Cl | -32 | -33.5 [4] | -176 |
| Br | - | -64.2 [4] | -182 |
| I | - | -115.8 [4] | -164 |

Ungeachtet des Interesses, das hypervalenten Phosphor(III)-Verbindungen als Substitutionszwischenstufen zukommt^[5], gibt es über ihre Geometrie keine sichere Kenntnis. Obwohl also auch nicht feststeht, inwieweit in (3) und (4) das freie Elektronenpaar am Phosphor stereochemisch wirksam ist, nehmen wir für (3) und (4) eine (pseudo)-trigonal-bipyramidal Ligandenanordnung an. Die vCN-Werte zeigen jedenfalls keine stärkere Ladungsübernahme der CN-Gruppen als in (1) an.

Für die Verteilung der Liganden bestehen die Möglichkeiten (A) und (B).



Da in den IR-Spektren (Festsubstanz) allgemein zwei CN-Banden auftreten, ist (B) auszuschließen. In Alternative (A) bleibt die gewinkelte $\text{P}(\text{CN})_2$ -Anordnung von (1) erhalten; (A) entspricht der linearen Struktur eines Trihalogenids und ist insbesondere mit der Struktur von $(\text{SeCN})_3$ in Einklang^[2].

Arbeitsvorschriften

Synthese von [18]Krone-6-Na⁺·(3): Die Lösungen von je 20 mmol [18]Krone-6-Natriumdicyanphosphid und Brom oder Iod in je 20 ml Tetrahydrofuran (THF) werden zusammengegeben. Die Halogenfarbe verschwindet dabei momentan und weitgehend; erst gegen Ende der Iodzugabe bleibt die Lösung rotbraun. Nach Einengen im Vakuum auf etwa das halbe Volumen und einigen Tagen bci -20°C scheidet sich der (3)-Komplex kristallin ab. Eine weitere Fraktion kann durch Verdünnen der Mutterlauge mit Diethylether gewonnen werden. Im Vakuum werden die Kristalle opak. Die zunächst blauschwarzen Kristalle des (3)-Salzes, X=I, geben dabei Iod ab und werden blaßgelb; 40-85% Ausbeute.

Synthese von [18]Krone-6-Na⁺·(4): Die Lösungen von 10 mmol P(CN)₃ in 20 ml THF und von 10 mmol [18]Krone-6-Natriumbromid oder -iodid in 30 ml Acetonitril werden zusammengegeben und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 50 ml THF aufgenommen, die Lösung bis zur Trübung mit Diethylether versetzt und auf -20°C gekühlt, worauf sich das (4)-Salz in farblosen Kristallen abscheidet; Ausbeute 40-90%. Für X=Cl wird eine Suspension von feinstgepulvertem NaCl in Tetrahydrofuran und der äquivalenten Menge Kronenether verwendet. Nach 2 Tagen wird filtriert, die Lösung auf die Hälfte eingeengt, die erste, nicht identifizierte Fraktion abgetrennt und die Restlösung ganz eingedampft. Der Rückstand kristallisiert beim Aufnehmen in wenig THF; Ausbeute 20%. Alle Kristalle werden im Vakuum opak.

Eingegangen am 10. Januar 1979 [Z 206a]

- [1] A. Schmidpeter, F. Zwaschka, Angew. Chem. 89, 747 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 704 (1977).
- [2] Trihalogenid-Ionen, an denen ein Pseudohalogen beteiligt ist, sind noch sehr selten; mit zentralem Pseudohalogen kennt man nur (NCSe—SeCN—SeCN); S. Hauge, Acta Chem. Scand. 25, 3081 (1971).
- [3] Bisher sind an hypervalenten Phosphor(III)-Verbindungen bekannt: PX₃NMe₂; R. R. Holmes, R. P. Wagner, Inorg. Chem. 2, 384 (1963), zit. Lit.; PBr₄; K. B. Dillon, T. C. Waddington, Chem. Commun. 1969, 1317.
- [4] K. B. Dillon, M. G. C. Dillon, T. C. Waddington, J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 1149 (1976).
- [5] R. F. Hudson, Pure Appl. Chem., Add. Publ. 4, 81 (1974); E. P. Kyba, J. Am. Chem. Soc. 98, 4805 (1976).

1H-1,2,3σ²-Diazaphosphole – Bindungsausgleich in σ²-Phospholen^{**}

Von Josef Helmut Weinmaier, Jörg Luber, Alfred Schmidpeter und Siegfried Pohl[†]

1H- und 2H-1,2,3σ²-Diazaphosphole mit lokalisierten π-Bindungen [wie (3) bzw. (2)] wären Imino- bzw. Methylenphosphane und sollten sich dementsprechend chemisch und physikalisch unterscheiden. Diese Unterschiede sollten zurücktreten, wenn die Diazaphosphole „gute Phosphapyrazole“ sind, d. h. Pyrazole, deren cyclische 6π-Delokalisierung durch den σ²-Phosphor nicht gestört wird.

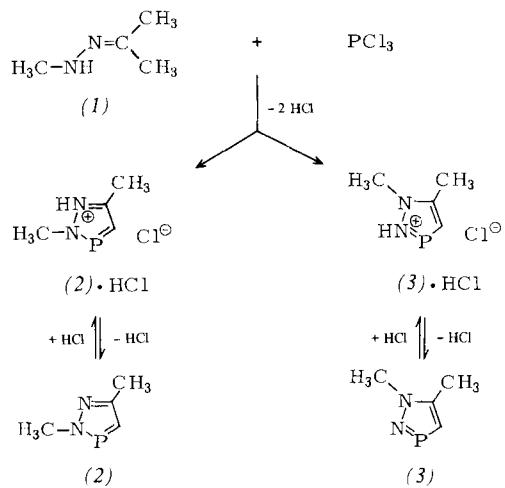
Bisher waren nur 2H-Isomere, z. B. 2,5-Dimethyl-2H-1,2,3σ²-diazaphosphol (2)^[1], bekannt. Es entsteht durch Kon-

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

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

[**] 35. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. 34. Mitteilung: A. Schmidpeter, Th. v. Criegern, Z. Naturforsch. 33b, 1330 (1978).

densation von Aceton-methylhydrazone (1) mit PCl₃ über das Hydrochlorid. Wir fanden nun, daß dabei in geringerem Maß auch das 1H-Isomer (3) gebildet wird. Es kann aufgrund seines höheren Siedepunkts abgetrennt werden. Nachträglich ließ sich (2) nicht in (3) umlagern.



Ebenso wurde aus Cyclopentanon-methylhydrazone und PCl₃ neben (4)^[1] in sogar vergleichbarer Menge das Isomer (5) erhalten. Die Trennung gelingt durch fraktionierende Sublimation der Hydrochloride.

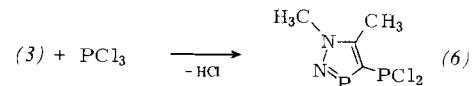


Tabelle 1. Chemische Verschiebungen δ (positiv zu tiefem Feld) und Kopplungskonstanten J [Hz] in CDCl₃ (Standard ³¹P-NMR: H₃PO₄; ¹H-NMR: TMS).

| | (3) · HCl | (5) · HCl | (3) | (5) |
|-------------------------------------|-----------|-----------|----------|----------|
| δ ³¹ P | 211.0 | 195.2 | 223.0 | 204.1 |
| δ ¹ H(NCH ₃) | 4.47 (d) | 4.42 (d) | 3.86 (d) | 3.81 (d) |
| J _{PNNCH} | 2.1 | 2.6 | 1.1 | 1.4 |
| δ ¹ H(CCH ₃) | 2.73 (d) | | 2.38 (d) | |
| J _{PCCH} | 1.7 | | 1.8 | |
| δ ¹ H(CH) | 8.00 (d) | | 7.22 (d) | |
| J _{PH} | 40.2 | | 32.0 | |

Die ³¹P-Tieffeldverschiebung von (3) und (5) (Tabelle 1) ist charakteristisch für σ²-Phosphole; sie erreicht fast die Werte von (2) und (4) (228.9 bzw. 204.4)^[1]. Während die HCl-Addition bei (2) und (4) zu einer weiteren Tieffeldverschiebung führt, bewirkt sie bei (3) und (5) Verschiebungen zu höherem Feld. Parallel dazu erweitert sich bei (2) und (4) durch die N-1-Protonierung der Bindungswinkel am Phosphor leicht^[2]; durch die N-2-Protonierung sollte er sich bei (3) und (5) verengen. Die Stellung der Methylgruppen wird durch die Phosphorkopplung gesichert. Die PCH-Kopplung in (3) ist erheblich kleiner als in (2) (43.7 Hz)^[1]; in den Hydrochloriden gleichen sich die Unterschiede erwartungsgemäß aus.

(3) läßt sich wie (2) durch PCl₃ an C-4^[3] zum Dichlorphosphinoderivat (6) [$\delta^{31}\text{P} = 230.5$ ($\sigma^2\text{P}$), 157.0 ($\sigma^3\text{P}$), $J_{\text{PCP}} = 52.0$ Hz] substituieren.



Vergleicht man die Molekülstruktur von (3) (Abb. 1)^[4] mit der von 2H-Diazaphospholen^[2, 5], so wird die Verschiebung der „Doppelbindung“ an der Verkürzung der PN- und