

Hochfeld- ^{15}N -Kernresonanz (40.55 MHz) in annehmbarer Meßzeit nachweisen läßt.

Abbildung 1 zeigt das ohne Protonen-Entkopplung aufgenommene ^{15}N -NMR-Spektrum des Gleichgewichtsgemisches $(3f) \rightleftharpoons (4f)$, $\text{R} = n\text{C}_4\text{H}_9$. Man erkennt die intensiveren Signale des Tetrazolo[1,5-*a*]pyrimidins $(3f)$ (85%) und die schwächeren des 2-Azidopyrimidins $(4f)$ (15%). Tabelle 2 faßt die Zuordnung aller ^{15}N -, ^{13}C - und ^1H -Signale zusammen. Die Zuordnung der ^{15}N -Signale stützt sich auf die von Tetrazolen, Pyrimidinen und Aziden bekannte Reihenfolge der Signale^[2] sowie auf $^2J_{\text{NH}}$ -Kopplungskonstanten, welche für Stickstoffatome vom Pyridin-Typ [N-8 in (3) und N-4,8 in (4)] größer sind (11–12 Hz) als für Stickstoffatome vom Pyrrol-Typ [N-4 in (3) , nicht aufgelöst]^[2].

Arbeitsvorschrift

Äquimolare Mengen (2) und (1) ^[3] oder Malondialdehyd-tetraethylacetal^[3] werden in Eisessig (10 Äquiv.) 1 h unter Rückfluß erhitzt. Aus dem Rückstand nach Eindampfen im Vakuum lassen sich die Heterocyklen $(3) \rightleftharpoons (4)$ durch Umkristallisieren (*a*, *b*) oder Destillieren (*c-f*) gewinnen.

Eingegangen am 24. April 1980 [Z 603]

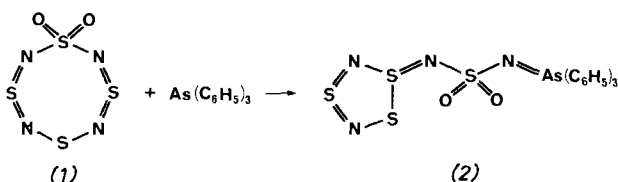
- [1] C. Temple, J. A. Montgomery, J. Org. Chem. 30, 826 (1969); R. Huisgen, K. von Framberg, H. J. Sturm, Tetrahedron Lett. 1969, 2589; C. Wenstrup, Tetrahedron 26, 4969 (1970); A. Könecke, R. Dörre, E. Kleinpeter, E. Lippmann, ibid. 35, 1957 (1979).
[2] a) M. Witanowski, G. A. Webb: Nitrogen NMR. Plenum Press, London 1973; b) G. C. Levy, R. L. Lichter: Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. J. Wiley, Chichester 1979.
[3] Vgl. z. B. E. Breitmaier, S. Gassenmann, Chem. Ber. 104, 665 (1971).

Ringkontraktion (8→5) beim achtgliedrigen $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ ^[**]

Von Herbert W. Roesky, Michael Witt, William Clegg, Wilhelm Isenberg, Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick^[*]

Professor Fritz Seel zum 65. Geburtstag gewidmet

Abbaureaktionen von Schwefel-Stickstoff-Ringen verlaufen in der Regel unübersichtlich und teilweise nicht stöchiometrisch^[1]. Wir haben jetzt gefunden, daß die Reaktion von $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ (1) ^[2] mit Triphenylarsan in hoher Ausbeute das asymmetrisch substituierte Sulfamid (2) ergibt.

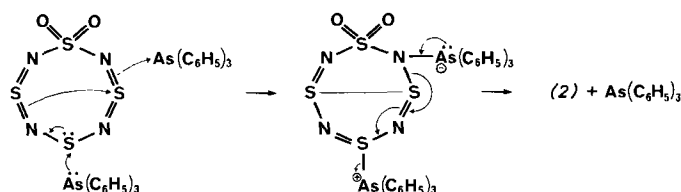


[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. M. Witt
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
Prof. Dr. G. M. Sheldrick, Dr. W. Clegg, Dipl.-Chem. W. Isenberg,
Dr. M. Noltemeyer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst AG, Frankfurt am Main, unterstützt.

Aufgrund mechanistischer Untersuchungen war bekannt^[3], daß nucleophile Reagentien (1) am Schwefelatom S-5 gegenüber der SO_2 -Gruppe angreifen. Die Erhöhung der Elektronendichte hat zur Folge, daß eine zentrale Schwefel-Schwefel-Bindung zwischen S-3 und S-7 gebildet wird. Daher erscheint für den Abbau von (1) ein Übergangszustand unter Beteiligung von zwei Molekülen Triphenylarsan plausibel.

Die Molekülstruktur von (2) wurde durch Röntgenbeugungsanalyse an einem Einkristall^[4] bestimmt (Abb. 1). Der fünfgliedrige Ring in (2) ist mit den Ringen in $\text{S}_3\text{N}_2=\text{N}-\text{SO}_2\text{F}$ ^[5] und $\text{S}_3\text{N}_2=\text{N}-\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5$ ^[6] vergleichbar.



Das Triphenylarsorandiylaminosulfonylimino- $1\lambda^4,2,4\lambda^4,3,5$ -trithiadiazol (2) ist nicht unzersetzt sublimierbar. Im Massenspektrum tritt bei $m/e = 338$ als größtes Fragment $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsS}$ auf.

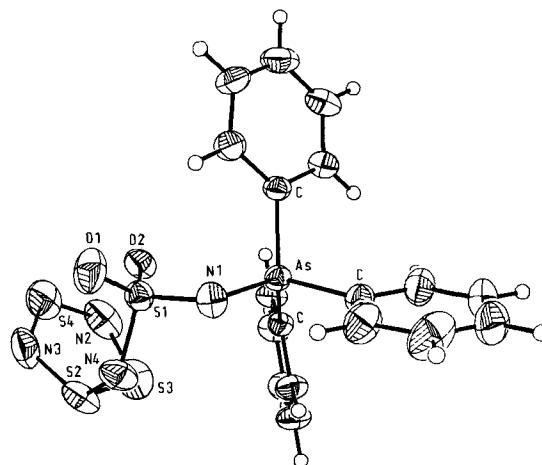


Abb. 1. Struktur des Moleküls (2) im Kristall, Schwingungsellipsoide der Atome (außer H) mit 50% Wahrscheinlichkeit. Bindungslängen und -winkel: S2—N3 1.659(3), N3—S4 1.571(3), S4—N2 1.548(4), N2—S3 1.610(3), S3—S2 2.230(1), S2—N4 1.544(2), N4—S1 1.671(3), S1—N1 1.572(2), N1—As 1.760(2), As—C (Mittelwert) 1.915, S1—O (Mittelwert) 1.440 Å; S1—N1—As 117.2(1), S1—N4—S2 124.8(2)°.

Arbeitsvorschrift

Zu 5.4 g (25 mmol) (1) in 100 ml Benzol werden 7.6 g (25 mmol) AsPh_3 , gelöst in 50 ml Benzol, getropft. Das Reaktionsgemisch wird kurz zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert, getrocknet und mit Acetonitril extrahiert. Aus dem Extrakt scheiden sich blutrote Kristalle von (2) ab, $\text{Fp} = 119\text{--}120^\circ\text{C}$ (Zers.). Ausbeute vor der Extraktion 10.9 g (84%).

Eingegangen am 5. März 1980 [Z 618]

[1] H. W. Roesky, M. Witt, M. Diehl, J. W. Bats, H. Fuess, Chem. Ber. 112, 1372 (1979); H. W. Roesky, M. Witt, J. W. Bats, H. Fuess, Z. Anorg. Allg. Chem. 458, 225 (1979).

- [2] H. W. Roesky, W. Schaper, O. Petersen, T. Muller, Chem. Ber. 110, 2695 (1977).
 [3] H. W. Roesky, M. Witt, B. Krebs, H. J. Korte, Angew. Chem. 91, 444 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 415 (1979).
 [4] Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.376(3)$, $b = 15.045(5)$, $c = 12.497(4)$ Å, $\beta = 100.81(3)$, $Z = 4$; Vierkreisdiffraktometerdaten, $R = 3.4\%$.
 [5] B. Krebs, G. Henkel, S. Pohl, H. W. Roesky, Chem. Ber. 113, 226 (1980).
 [6] A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky, E. Janßen, Angew. Chem. 88, 853 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 783 (1976).

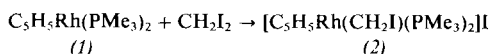
Umwandlung eines Iodmethyl(phosphan)- in einen Methylenphosphoran-Komplex: Beispiel einer nucleophil-katalysierten Isomerisierungsreaktion^[1]

Von Rainer Feser und Helmut Werner^[*]

Professor Fritz Seel zum 65. Geburtstag gewidmet

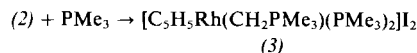
Das stark ausgeprägte Lewis-basische Verhalten von $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ (1) läßt sich für die Synthese von kationischen Hydrido-, Alkyl-, Acyl- und Halogeno-Komplexen des Typs $[C_5H_5RhR(PMe_3)_2]^+$ ($R = H, Me, Et, MeCO, PhCO, Cl, I$ etc.) nutzen^[2]. Wir haben nun versucht, auch einen kationischen Iodmethyl-Komplex herzustellen. Eine solche Verbindung mit einem carbenoiden Liganden sollte auf einfache Weise in Kationen des Typs $[C_5H_5Rh(CH_2L)(PMe_3)_2]^{2+}$ ($L = PR_3, NR_3$) sowie $[C_5H_5Rh(CH_2X)(PMe_3)_2]^+$ ($X = Halogen, OCH_3$ etc.) umwandelbar sein. Bisher wurden Ylid-Komplexe entweder durch Umsetzung eines geeigneten Substrats mit freiem Ylid^[3] oder eines Methylen-Komplexes mit einem Nucleophil erhalten^[4].

Die Synthese des Iodmethylbis(phosphan)-Komplexes (2) gelingt durch die rasch und eindeutig verlaufende Reaktion von (1) mit Diiodmethan:

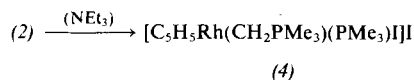


Das Produkt ist ein farbloser, in polaren organischen Solventen mäßig löslicher Feststoff. In CH_3NO_2 und CH_3OH ist (2) mehrere Tage stabil, während in Dimethylsulfoxid eine rasche Umsetzung zu $[C_5H_5RhI(PMe_3)_2]I$ erfolgt.

Die Labilität der Kohlenstoff-Iod-Bindung in (2) wird durch die Reaktionen mit verschiedenen Nucleophilen bestätigt. Mit Trimethylphosphan entsteht nach 30 h bei Raumtemperatur in Nitromethan praktisch quantitativ der dikationische Methylenphosphoran-Komplex $[C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)(PMe_3)_2]^{2+}$:



Unter gleichen Bedingungen beobachtet man mit Triphenylphosphan keine Reaktion. Mit Triethylamin entsteht nicht die (3) entsprechende Verbindung des Stickstoff-Ylids CH_2NEt_3 , sondern überraschend die zu (2) isomere Verbindung (4).



Für diese Umwandlung ist das Anion offensichtlich ohne Bedeutung: Das aus (2) und $[CPh_3]BF_4$ erhaltene $[C_5H_5Rh(CH_2I)(PMe_3)_2]BF_4$ reagiert unter Einwirkung von NEt_3 ebenfalls glatt zum Ylid-Komplex $[C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)(PMe_3)_2]I BF_4$.

Daß nicht nur neutrale, sondern auch anionische Nucleophile die Isomerisierung (2) \rightarrow (4) katalysieren, zeigt die Reaktion von (2) mit NaOMe in Methanol. Statt des erwarteten Substitutionsprodukts $[C_5H_5Rh(CH_2OMe)(PMe_3)_2]I$ (das auf anderem Wege zugänglich ist^[5]) bildet sich quantitativ (4). Mit der weicheren Base SMe^- entsteht ein Gemisch von $[C_5H_5Rh(CH_2SMe)(PMe_3)_2]I$ (5) und $[C_5H_5Rh(SMe)(CH_2PMe_3)(PMe_3)_2]I$ (6); die letztgenannte Verbindung ist – wie ein unabhängiger Versuch zeigt – das Produkt einer raschen Folgereaktion von (4) mit NaSMe.

Die Synthese eines Methylenphosphoran-Metallkomplexes aus einem Phosphan-Metallkomplex und Dihalogenmethan ist nicht neu. So führt die Umsetzung von $Co(PMe_3)_4$ mit CH_2Cl_2 zu $(Me_3PCH_2)_2CoCl_2$ ^[6] und die von $Pt(PPh_3)_4$ mit CH_2ClI zu *cis*- $[(Ph_3P)_2Pt(CH_2PPh_3)Cl]I$ ^[7]. Klein und Hammer^[6] postulieren als wichtigen Schritt bei ihrer Eintopfsynthese von $(Me_3PCH_2)_2CoCl_2$ die Bildung eines Halo-

Tabelle 1. ¹H- und ³¹P-NMR-Daten von (2)–(6), in CD_3NO_2 [δ -Werte, TMS int. (¹H) bzw. 85% H_3PO_4 ext. (³¹P); J in Hz].

Komplex	C_5H_5	$RhPMe_3$	CH_2	$CPMe_3$	SMe	$RhPMe_3$	$CPMe_3$
(2)	5.67 d × t $J_{RhH} = 0.4$, $J_{PH} = 1.2$	1.75 d × vt $J_{RhH} = 0.9$	3.13 d × t $J_{RhH} = 3.5$, $J_{PH} = 5.3$				
(3)	5.90 t $J_{PH} = 1.1$	1.73 d × vt $J_{RhH} = 0.8$	1.10 d × d × t $J_{RhH} = 2.0$, $^2J_{PH} = 12.0$, $^3J_{PH} = 4.8$	1.90 d $J_{PH} = 13.2$		5.9 d × d $J_{RhP} = 129.5$, $J_{PP} = 7.4$	36.5 d × t $J_{RhP} = 4.5$, $J_{PP} = 7.4$
(4)	5.63 d × d $J_{RhH} = 0.4$, $J_{PH} = 1.5$	1.80 d × d $J_{RhH} = 0.8$, $J_{PH} = 11.2$	[a]	1.90 d $J_{PH} = 13.2$		9.6 d × d $J_{RhP} = 132.5$, $J_{PP} = 10.4$	38.5 d × d $J = 6.0$, $J' = 10.4$ [b]
(5)	5.63 d × t $J_{RhH} = 0.4$, $J_{PH} = 1.2$	1.72 d × vt $J_{RhH} = 1.0$	2.37 d × t $J_{RhH} = 2.4$, $J_{PH} = 5.0$		2.13 s		
(6)	5.47 d $J_{PH} = 1.6$	1.60 d × d $J_{RhH} = 0.8$, $J_{PH} = 11.2$	[a]	1.80 d $J_{PH} = 13.2$	1.92 d × d $J_{RhH} = 1.6$, $J_{PH} = 0.5$	15.3 d × d $J_{RhP} = 140.6$, $J_{PP} = 8.5$	34.5 „t“ $J_{RhP} = J_{PP} = 8.5$

[a] Das Signal für die CH_2 -Protonen verschwindet aufgrund mehrerer Kopplungen im Untergrundrauschen; [b] Zuordnung der Kopplungskonstanten zu J_{RhP} und J_{PP} ist nicht möglich.

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. R. Feser
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

gemethyl(phosphan)-Komplexes, der sehr rasch über $[Co(CH_2PMe_3)(PMe_3)_3Cl]$ als weitere, nicht isolierte Zwischenstufe zu dem Produkt reagiert.