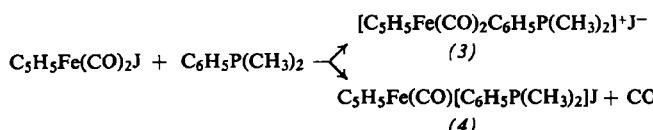


gruppe vom Asymmetriezentrum am Fe-Atom durch eine CO-Gruppe getrennt; trotzdem beobachtet man für die beiden nichtäquivalenten Methylenprotonen H^1 und H^2 ein gut aufgespaltenes AB-System (vgl. Tabelle).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe (1)–(4): Chemische Verschiebung in τ (TMS als interner Standard) und Kopplungskonstanten J in Hz; (1), (2) und (4) in CS_2 , (3) in CD_3COCD_3 -Lösung.

	$\tau_{\text{CH}_3}^{1(2)}$ ($J_{\text{P}-\text{CH}_3}^{1(2)}$)	$\tau_{\text{H}}^{1(2)}$ ($J_{\text{H}^1-\text{H}^2}$)	$\tau_{\text{C}_6\text{H}_5}$ ($J_{\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5}$)	$\tau_{\text{C}_6\text{H}_5}$ ($J_{\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5}$)	τ_{COCH_3}
(1)	8.60 (9.3) 8.24 (10)		5.78 (1.5)	2.68 (3)	7.63
(2)		6.51 (13.5) 5.98	5.86 (1.5)	2.99 [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$] 2.69 [$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$]	
(3)	7.68 (11.5)		4.31 (1.5)	2.40 (3)	
(4)	8.27 (9.3) 7.86 (10)		5.74 (1.5)	2.66	

$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2$ reagiert mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ nach



unter Bildung einer ionischen Verbindung (3) und eines Neutralkomplexes (4) [4].

Das gelbe Salz (3) zeigt im IR-Spektrum zwei CO-Banden bei 2110 und 1996 cm^{-1} . Da das komplexe Kation eine Symmetrieebene hat, sind die beiden *gem*-Methylgruppen am P-Atom magnetisch äquivalent; man beobachtet im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Dublett (vgl. Tabelle). Im grünen Komplex (4) ($\nu_{\text{CO}} = 1946 \text{ cm}^{-1}$) dagegen ist das Fe-Atom von vier verschiedenen Liganden umgeben; im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen deshalb zwei Doublets für die beiden nichtäquivalenten Methylgruppen (s. Tabelle). Die Intensitätsverhältnisse der Signale aller $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind mit den angegebenen Formeln vereinbar.

Magnetische Nichtäquivalenz von Methylenprotonen oder *gem*-Methylgruppen an asymmetrischen Zentren ist bei organischen Verbindungen sowie bei Verbindungen der Hauptgruppenelemente schon vielfach nachgewiesen worden [2]. Bei Übergangsmetallverbindungen wurde dieser Effekt zur Erklärung des komplizierten $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrums von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})(\text{C}_2\text{F}_5)\text{J}$ herangezogen [5]. Außerdem wurde magnetische Nichtäquivalenz bei der Konfigurationsbestimmung mehrfach substituierter oktaedrischer Komplexe festgestellt [6, 7].

Eingegangen am 23. Mai 1969 [Z 22]

[*] Dr. H. Brunner und cand. chem. E. Schmidt
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der
Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] H. Brunner, Angew. Chem. 81, 395 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 382 (1969).

[2] M. van Gorkom u. G. E. Hall, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 22, 14 (1968).

[3] J. P. Bibler u. A. Wojciecki, Inorg. Chem. 5, 889 (1966).

[4] P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett u. D. Reichard, Inorg. Chem. 5, 1177 (1966).

[5] J. A. McCleverty u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1964, 4200.

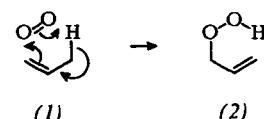
[6] B. L. Shaw u. A. C. Smithies, J. chem. Soc. (London) A 1968, 2784, und frühere Arbeiten.

[7] Anmerkung bei der Korrektur (12. Juli 1969): Unabhängig von der vorliegenden Arbeit konnten J. W. Faller u. A. S. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 91, 1550 (1969), zeigen, daß $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ein ABX-Spektrum für die magnetisch nichtäquivalenten Methylenprotonen ergibt.

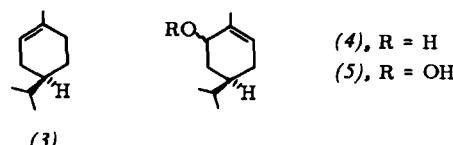
Katalytische Oxidation von Olefinen über ein Allyl-Radikal [**]

Von J. E. Baldwin und J. C. Swallow [*]

Wir haben kürzlich berichtet, daß die Oxidation von Olefinen mit Singulett-Sauerstoff und die Oxidation vieler Naturstoffe ähnlich verlaufen [1], und vorgeschlagen, daß eine dem Singulett-Sauerstoff ähnliche Spezies bei der Reaktion einiger Oxidasen beteiligt ist [2]. Man weiß, daß die meisten Oxidasen Metallenzyme sind [2] und daß einige Übergangsmetallkomplexe die allylische Oxidation und Epoxidation katalysieren [3]. Wir überprüften jetzt die unter [3] zusammengestellten Arbeiten, um die Verteilung des Sauerstoffs in den Produkten mit der erwarteten Verteilung bei der bekannten En-Addition des Singulett-Sauerstoffs an Olefine zu vergleichen; d.h. im einfachsten Fall bildet sich dabei (2) aus (1) [4].



So wird (+)-Carvomenthen (3) teilweise durch photosensibilisierte Oxidation über die Hydroperoxide (5) in die isomeren Carvotanacetole (4) umgewandelt [5].

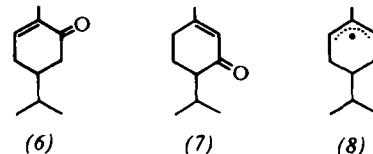


Demnach sollte die En-Addition des Sauerstoffs mit einem Rhodium-Katalysator ähnlich verlaufen. Auch die spezifische Einschiebung des Sauerstoffs in die Allyl-methylen-Gruppe könnte möglich sein und in diesem Fall zum Enantiomeren von (5) führen. In beiden Fällen würde die α -Eliminierung des Hydroperoxids [6] optisch aktives Carvotanaceton (6) liefern. Wir beobachteten, daß die Oxidation von (3), die durch Chlorotris(triphenylphosphin)rhodium(I) (10^{-2} M) in Benzol bei 60°C katalysiert wurde (kontrolliert durch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie), eine Mischung von Carvotanaceton (6), Piperiton (7) und mehreren daraus abgeleiteten Alkoholen ergab.

Nach sorgfältiger Trennung (präparative Gas-Flüssigkeits-Chromatographie) des für den Reaktionsweg wichtigen Enon (6) wurde dies durch sein 2,4-Dinitrophenylhydrazone ($\text{Fp} = 196^\circ\text{C}$) charakterisiert, das in den spektralen Eigenschaften identisch mit dem aus authentischem (-)-Carvotanaceton [$\text{Fp} = 194\text{--}196^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D^{\text{D}} = -104^\circ$ ($c = 0.64$, Chloroform)] hergestellten Hydrazon war. Das Carvotanaceton aus dieser Oxidation war vollständig racemisiert.

Um eine mögliche vorhergehende Racemisierung im Olefin durch rasche Valenztautomerie des reversibel gebildeten π -Allyl-Rhodium-Komplexes [7], der als Zwischenprodukt der Oxidation denkbar ist, auszuschließen, wurde eine Reaktion bei 50-proz. Umsatz unterbrochen und durch präparative Gas-Flüssigkeits-Chromatographie nicht umgesetztes Carvomenthen zurückgewonnen, das noch den vollen optischen Drehwert hatte.

Da das Hydroperoxid (5) unter diesen milden Reaktionsbedingungen optisch stabil ist, schließen wir, daß die Oxidation über eine symmetrische Zwischenstufe verläuft, höchstwahrscheinlich das Radikal (8).



Andere Autoren^[8] berichteten, daß die Produktverteilung bei diesen Reaktionen ähnlich wie bei klassischen Autoxidationsketten, bei der Inhibition durch Phenole und beim Polymerisationsstart ist. Damit stellt sich die Frage nach der Inaktivierung des Katalysators.

Wir haben hier einen direkten Hinweis auf ein Allyl-Radikal als Zwischenstufe in einem nicht gestörten System; wir stimmen den früheren Schlußfolgerungen zu, daß bei diesen Reaktionen ein Haber-Weiss-Oxidationskettenprozeß^[9] abläuft und keine Einschiebung oder Synchronaddition.

Eingegangen am 28. Mai 1969 [Z 27]

[*] Dr. J. E. Baldwin und J. C. Swallow
Department of Chemistry, The Pennsylvania State University
212 Whitmore Laboratory
University Park, Pa. 16802 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von Eli Lilly and Company unterstützt.
[1] J. E. Baldwin, H. H. Basson u. H. Krauss jr., Chem. Commun. 1968, 984.

[2] Weitere Literatur siehe bei K. Bloch u. O. Hayashi: Biological and Chemical Aspects of Oxygenases. Maruzen, Tokyo 1966.

[3] J. P. Collman, M. Kubota u. J. W. Hosking, J. Amer. chem. Soc. 89, 4809 (1967); J. Blum, H. Rosenmann u. E. D. Bergmann, Tetrahedron Letters 1967, 3665; J. Blum u. H. Rosenmann, Israel J. Chem. 5, 69 (1967); A. J. Birch u. G. S. R. Subba Rao, Tetrahedron Letters 1968, 2917.

[4] Neuere Zusammenfassungen der Chemie des Singulett-Sauerstoffs siehe C. S. Foote, Accounts chem. Res. 1, 104 (1968); K. Gollnick u. G. O. Schenck in J. Hamer: 1,4-Cycloaddition Reactions. Academic Press, New York 1967, S. 255.

[5] G. O. Schenck, K. Gollnick, G. Buchwald, S. Schroeter u. G. Ohloff, Liebigs Ann. Chem. 674, 93 (1964).

[6] N. Kornblum u. H. E. DeLaMare, J. Amer. chem. Soc. 73, 880 (1951).

[7] K. Vrieze u. H. C. Volger, J. organometallic Chem. 9, 537 (1967).

[8] V. P. Kurkov, J. Z. Pasky u. J. B. Lavigne, J. Amer. chem. Soc. 90, 4743 (1968).

[9] F. Haber u. J. Weiss, Naturwissenschaften 20, 948 (1932).

kulargewicht und das Ergebnis der Elementaranalyse sprechen eindeutig für die angegebene Struktur (1).

Eingegangen am 30. Mai 1969 [Z 33]

[*] Dr. H. Hagemann und Dr. D. Arlt
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen
Prof. Dr. I. Ugi
Chemistry Department,
University of Southern California
Los Angeles, California 90007 (USA)

[**] Abweichend von den Nomenklaturregeln der IUPAC auch als N-Chlor-isocyaniddichlorid bezeichnet.

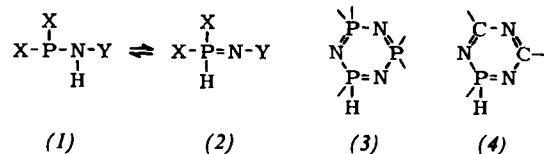
[1] H. Hagemann, D. Arlt u. I. Ugi, Dt. Pat.-Anm. F 52233 IVa/12 k (24. April 1967), Farbenfabriken Bayer AG.

[2] V. A. Ginsberg u. K. N. Smirnov, Ž. obšč. Chim. 37, 1413 (1967).

Das prototrope System Aminophosphin/Imino-phosphoran^[1]

Von A. Schmidpeter und H. Roßknecht [*]

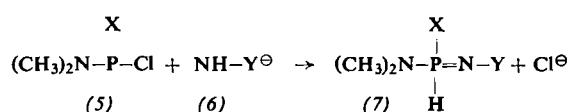
Während Hydroxyphosphine von seltenen Ausnahmen abgesehen unbeständig sind und sich unter Übertragung des Protons auf den Phosphor in Phosphinoxide umlagern, gilt hingegen für Aminophosphine (Phosphazane) (1) die Regel, daß sie stets als solche vorliegen und keine Protonenwanderung – auch nicht im Rahmen eines Gleichgewichts – vom Stickstoff zum Phosphor stattfindet^[2]. Dementsprechend konnten auch keine (P)H-Iminophosphorane (Phosphazene) (2) dargestellt werden; sie gehen spontan in die tautomeren (N)H-Aminophosphine (1) über^[3–5].



Die bisher einzige Ausnahme von dieser Regel waren Verbindungen, in denen die Phosphazene-Gruppierung (2) Teil eines Cyclotriphosphazene- (3) oder Triazaphosphorin-Rings (4) ist^[6].

Wird die (P)H-Form nur durch den Einbau in ein solches Ringsystem ermöglicht oder kann sie durch Substituenteneffekte nicht doch auch bei einfachen, offenkettigen Verbindungen erreicht werden? Basizitätssteigernde Substituenten X am P- und aciditätssteigernde Y am N-Atom sollten die Bindung des Protons an den Phosphor, d.h. die Form (2) begünstigen, andererseits jedoch die Phosphazenebindung und damit die Stabilität von (2) auch wieder schwächen.

Ein besonders ausgeprägter Fall dieser Art sollte mit X = NR₂ und Y = SO₂R vorliegen. Eine solche Verbindung läßt sich aus dem Aminochlorphosphin (5), X = N(CH₃)₂, und dem Natriumsalz des p-Toluolsulfonamids (6), Y = SO₂C₆H₄CH₃, herstellen; Folgereaktionen können durch Einhaltung einer sehr kleinen Konzentration an (5) unterdrückt werden. Das Produkt ist eine farblose, viskose, nicht destillierbare Flüssigkeit, die sich auch in siedendem Benzol nicht mit Schwefel umsetzt, wie dies für ein Aminophosphin (1) zu erwarten ist. Das IR-Spektrum zeigt die charakteristischen Absorptionen der P–H- und der P=N-Schwingung (Tabelle) und belegt damit die Phosphazeneform (2). Am deutlichsten geht die Struktur (7) aus der großen Dublettaufspaltung der NMR-Signale sowohl des einzelnen Protons wie auch des Phosphors hervor.

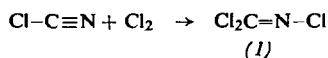


N-Chlor-chlorformimidsäurechlorid^[**]

aus Chlorcyan und Chlor

Von H. Hagemann, D. Arlt und I. Ugi [*]

Chlorcyan addiert Chlor unter Bildung von N-Chlor-chlorformimidsäurechlorid (1)^[1].



Bei Verwendung von ca. 1% Aktivkohle als Katalysator und einem Molverhältnis Chlor:Chlorcyan von 3:2 entstehen durch 18-stündiges Erhitzen der Komponenten in einem Bombenrohr oder einem Nickelautoklaven auf 60 °C bei einem Umsatz von 77% (bezogen auf Chlorcyan) über 95% (1) und weniger als 5% Cyanurchlorid.

Diese Chlorierung konnte bisher wohl deshalb nicht realisiert werden, weil Chlorcyan in den meisten Systemen sehr schnell zu Cyanurchlorid trimerisiert. Bedingungen, die eine Trimerisierung des Chlorcyans beschleunigen, wie Anwesenheit von Lewis-Säuren, HCl, H₂O und ein Verhältnis Cl₂:ClCN < 1:1 sind also möglichst weitgehend auszuschließen. (1), eine farblose Flüssigkeit vom Kp = 87 °C, läßt sich unter Normaldruck destillieren. In der Tendenz zur Abspaltung von Chlor ist (1) vergleichbar mit Sulfurylchlorid. Es wirkt als starkes Chlorierungsmittel, addiert aber auch wie andere N-Halogengruppen Olefine. Die entsprechende Fluorverbindung^[2] siedet bei -60 °C und explodiert beim Erwärmen.

Die charakteristischen intensiven IR-Banden bei 1560, 945 und 730 cm⁻¹, das massenspektrometrisch bestimmte Mole-