

## Die Gruppe $\text{—PCN}$ als Pseudochalkogen: Cyanophosphiniden-substituierte Heterocyclen<sup>[\*\*]</sup>

Von Alfred Schmidpeter, Wolfgang Gebler, Franz Zwaschka  
und William S. Sheldrick<sup>[\*]</sup>

Professor Karl Dimroth zum 70. Geburtstag gewidmet

Der Cyanverschiebungssatz<sup>[1a]</sup> läßt für die Gruppe  $\text{—P}(\text{CN})_2$  den Charakter eines Pseudohalogens, für  $\text{—PCN}$  den eines Pseudochalkogens erwarten. Den Pseudohalogencharakter konnten wir in den Ionen  $\text{P}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{P}(\text{CN})_2\text{Br}_2^-$  und  $\text{P}(\text{CN})_2\text{I}_2^-$  nachweisen<sup>[1b]</sup>, den Pseudochalkogencharakter suchten wir durch Cyanophosphiniden-Analoga (3) der Oxo- oder Thioxoderivate von Stickstoffheterocyclen zu belegen. Die Synthese dieser neuen Verbindungen gelingt über das Dicyanophosphid-Ion mit der für die  $\text{P}(\text{CN})_2^-$ -Herstellung

ammonium-dicyanophosphid<sup>[1c]</sup> zu den 2-(Dicyanophosphino)-chloriden (2) um (Tabelle 1). Mit Natriumdiethylphosphit lassen sich daraus die Cyanophosphiniden-heterocyclen (3) erzeugen.

Die Cyanophosphiniden-heterocyclen (3) (Tabelle 1) sind Bindeglieder zwischen den von Dimroth als den ersten

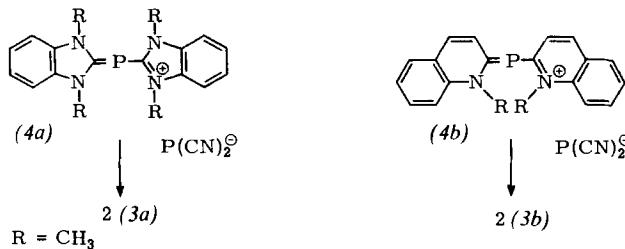


Tabelle 1. Verbindungen vom Typ (2), (3) und (4).

Verb.	Farbe	$\text{Fp}$ [°C]	$\nu_{\text{as}}\text{CN}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{as}}\text{CN}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\delta^{(31)\text{P}}$ [a]	$\delta^{(1)\text{H}}$ [b]
(2a)	zinnberrot	130–132	2195	2180		– 44	
(2b)	grünlich	106–109	2190	2165		– 133	3.87
(3a)	gelb	155–157		2105	356		
(3b)	ziegelrot	162 (Zers.)		2115	448	– 38	3.77 [c]
(4a)	gelb	122–123			415	– 103, – 193	
(4b)	braun	248–252			588	56.5, – 193	

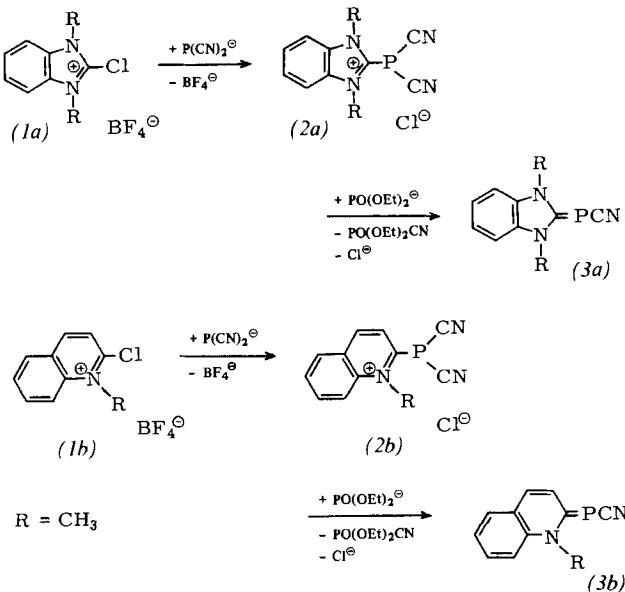
[a] In  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; (3a, b) in Tetrahydrofuran. [b] Methylprotonen. [c]  $^4J_{\text{PH}} = 2.5$  Hz.

entwickelten reduktiven CN-Abspaltung<sup>[1a]</sup>. Diese Reaktion geht z. B. für (3a) letztlich von Benzimidazol aus, so daß (3a) nicht nur formal, sondern tatsächlich durch O/PCN-Austausch entsteht.

Die durch Methylieren der 2-Chlorheterocyclen mit  $\text{HC}(\text{OMe})_2\text{BF}_4$  erhältlichen Tetrafluoroborate (1)<sup>[2]</sup> setzen sich mit [18]Krone-6-natrium-dicyanophosphid oder Triethyl-

(—P=CN—)-Verbindungen synthetisierten Phosphamethincyanin-Kationen<sup>[3]</sup> und dem Anion Dicyanophosphid<sup>[1a]</sup>. Durch doppelte Umsetzung lassen sich diese Ionen zu den Salzen (4) (Tabelle 1) zusammenfügen, die die gleiche Zusammensetzung wie die Verbindungen (3) haben. Während sie als Kristalle beständig sind, lagern sie sich in Lösung schon bei Raumtemperatur, etwa beim versuchten Umkristallisieren, überraschenderweise in (3) um.

Der Austausch könnte über ein Diphosphetan-Betain (5)<sup>[4]</sup> verlaufen.

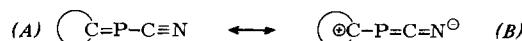


[\*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. F. Zwaschka, W. Gebler  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Priv.-Doz. Dr. W. S. Sheldrick  
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH  
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

[\*\*] 6. Mitteilung über Cyanophosphorverbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 5. Mitteilung: W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, K. B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, J. Chem. Soc. Dalton Trans., im Druck.

Die Cyanophosphiniden-heterocyclen (3) bilden luftstabile nadelige Kristalle. Ihre  $^{31}\text{P}$ -Verschiebungen liegen etwa in der Mitte zwischen denen von  $\text{P}(\text{CN})_2^-$  und denen des entsprechenden Phosphamethincyanin-Kations, also etwa zwischen den beiden  $\delta^{(31)\text{P}}$ -Werten von (4). Ihre CN-Valenzschwingung ist gegenüber der in Cyanophosphinen um etwa  $75\text{ cm}^{-1}$  langwellig verschoben, schließt sich dagegen der im  $\text{P}(\text{CN})_2^-$  an<sup>[1a]</sup>, weist also auf eine negative Ladung der PCN-Gruppe hin. Dieser negativen Ladung entspricht eine positive Ladung des Heterocyclus, wie sie etwa in der chemischen Verschiebung der *N*-Methylprotonen zum Ausdruck kommt, die halbwegs zwischen der im neutralen und im kationischen Heterocyclus liegt.



Der wesentliche Anteil der Grenzform (B) wird durch die Abstandsverhältnisse unterstrichen, die sich aus der Röntgen-Strukturanalyse von (3a) ergeben (Abb. 1). (3a) kristalli-

siert orthorhombisch, Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $Z=4$ <sup>[5]</sup>; die Cyanogruppe ist fehlgeordnet (Besetzungsfaktoren = 0.50). Die Anordnung der Methylprotonen schließt die Möglichkeit aus, daß das Molekül auf einer kristallographischen Spiegel-Ebene liegt (was für  $Pnam$  erforderlich wäre).

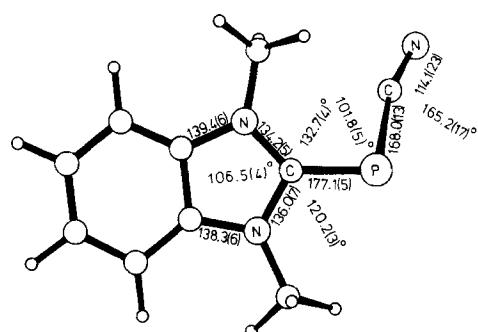


Abb. 1. Struktur, Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel von 2-(Cyanophosphinidene)-1,3-dimethyl-benzimidazolin (3a) (für die fehlgeordnete PCN-Gruppe sind Mittelwerte angegeben) [5].

Anders als es die formalladungsfreie Grenzform (A) suggeriert, ist die PC-Bindung in der PCN-Gruppe erheblich kürzer als die  $PC_{\text{Imidazol}}$ -Bindung. Dieser Befund ist allerdings nicht als Beleg für eine konjugative Abhängigkeit der beiden Molekülteile, wie sie durch (A)  $\leftrightarrow$  (B) nahegelegt wird, zu werten. Die beiden Teile (PCN und P-Heterocyclus) sind nämlich in (3a) nicht coplanar<sup>[6]</sup>; ihre PC-Abstände ähneln denen im Dicyanophosphid-Ion (167–169 pm<sup>[7]</sup>) bzw. in den Phosphamethincyaninen (176–181 pm<sup>[8]</sup>). Die invariant starke Bindung in der PCN-Einheit bekräftigt die Einstufung als Pseudochalkogen.

#### Arbeitsvorschrift

(2): 10 mmol (1) und 10 mmol [18]Krone-6-NaP(CN)<sub>2</sub><sup>[1a]</sup> in jeweils 10 ml CH<sub>3</sub>CN werden auf –20 °C gekühlt und zusammengegeben. (2) fällt in 70–90% Ausbeute aus.

(3): 10 mmol (2) werden in einer Lösung der äquimolaren Menge NaPO(OEt)<sub>2</sub> in 20 ml Tetrahydrofuran suspendiert und 12 h gerührt. Aus dem eingegangenen Filtrat kristallisiert (3) aus; Ausbeute 20–40%.

(4): Zu 10 mmol [18]Krone-6-NaP(CN)<sub>2</sub><sup>[1a]</sup> in 40 ml CH<sub>3</sub>CN wird die äquimolare Menge des entsprechenden Phosphamethincyanin-tetrafluoroborats in 125 ml CH<sub>3</sub>CN gegeben. (4) fällt in etwa 50% Ausbeute aus. Die Restmenge hat sich in (3) umgewandelt und kann aus der Mutterlauge durch Einengen gewonnen werden. Beim Umkristallisieren aus CH<sub>3</sub>CN oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lagert sich (4) in (3) um.

Eingegangen am 8. April,  
ergänzt am 9. Mai 1980 [Z 553]

[1] a) A. Schmidpeter, F. Zwaschka, *Angew. Chem.* 89, 747 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 704 (1977); b) *ibid.* 91, 441 (1979) bzw. 18, 411 (1979).

[2] N. Greif, Dissertation, Universität Marburg 1967.

[3] K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch. (Top. Curr. Chem.)* 38, 1 (1973).

[4] Vgl. dazu die kürzlich synthetisierten 1,3-Diphosphoran-imine; G. Becker, O. Mundt, W. Uhl, *Chemiedozententagung*, Erlangen 1980, B 18.

[5]  $a=1648.4(4)$ ,  $b=912.0(2)$ ,  $c=705.6(1)$  pm,  $\rho_{\text{ber}}=1.27$  g · cm<sup>–3</sup>; 697 unabhängige Reflexe ( $C_{4h}$ ),  $3.5^\circ \leq \theta \leq 135.0^\circ$ , empirische Absorptionskorrektur,  $R=0.049$ ,  $R_w=0.035$ .

[6] In Dicyandiamid sind die entsprechenden, jedoch durch einen gemeinsamen Stickstoff miteinander verknüpften Teile coplanar: E. W. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1258 (1940).

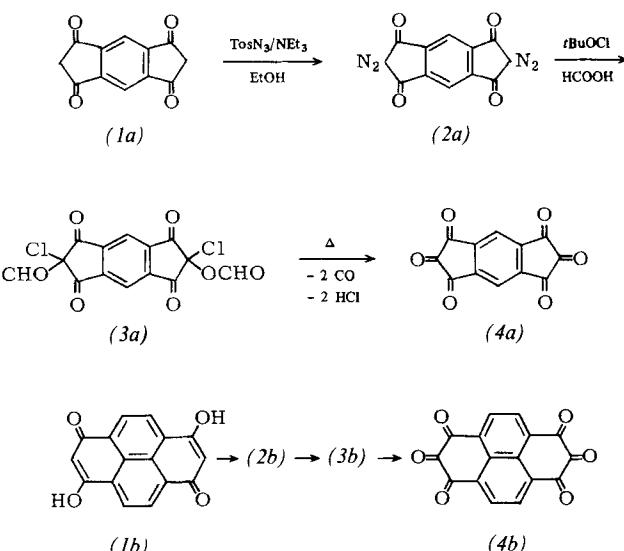
[7] Nach einer neuen Strukturbestimmung: W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, unveröffentlicht.

#### 1,2,3,5,6,7-s-Hydrindacenhexon und 1,2,3,6,7,8-Pyrenhexon – zwei neue, starke Aczeptoren<sup>[\*\*]</sup>

Von Rolf Gleiter und Peter Schang<sup>[\*]</sup>

Professor David Ginsburg zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Eigenschaften von vicinalen Triketonen<sup>[1]</sup> legen nahe, daß Verbindungen, die zwei oder mehr vicinale Tricarbonyl-Gruppen enthalten, starke Aczeptoren sind. Um dies zu untersuchen, synthetisierten wir 1,2,3,5,6,7-s-Hydrindacenhexon (4a) und 1,2,3,6,7,8-Pyrenhexon (4b) aus den Tetraoxoverbindungen (1a) bzw. (1b)<sup>[2]</sup>, die in die Bis(diazo)verbindungen (2a) bzw. (2b)<sup>[3]</sup> umgewandelt wurden.



Die Reaktion von (2a) und (2b) mit Ameisensäure und *tert*-Butylhypochlorit<sup>[4]</sup> ergab die Bis( $\alpha$ -chlor- $\alpha$ -formyloxy)- $\beta$ -diketone (3a) bzw. (3b). Durch Pyrolyse von (3a) und (3b) entstanden die Bis(triketone) (4a) bzw. (4b), die durch Elementaranalyse sowie IR, UV/VIS und Massenspektren charakterisiert wurden (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Physikalische Daten der neuen Verbindungen (4a) und (4b).

Verb.	UV [b] Ausb. [a]	IR [c] [cm <sup>–1</sup> ]	$\epsilon_{1/2}$ [d] [V]
(4a)	620 sh (1.72), 265 (4.43), 53% 246 (4.31), 217 (4.14)	1782, 1750, 1728	0.15
(4b)	533 sh (2.10), 355 (4.15), 60% 342 (4.15), 266 (4.04), 234 (4.67), 203 (4.36)	1746, 1703, 1690	0.11

[a] Gesamtausbeute von (1a) bzw. (1b) ausgehend. [b] In Acetonitril. [c] In KBr. [d] In Acetonitril vs. SCE.

Die bei der polarographischen Reduktion gemessenen Halbstufenpotentiale (siehe Tabelle 1) sind ein Hinweis auf das gute Acceptorverhalten von (4a) und (4b). Die gefundenen Werte ähneln dem Wert für Tetracyanodimethan ( $\epsilon_{1/2}=0.19$  V)<sup>[5]</sup>. Von (4a) und (4b) wurden 1:1-Komplexe mit Pyren isoliert<sup>[6]</sup>.

[\*] Prof. Dr. R. Gleiter

Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Dipl.-Ing. P. Schang  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.