

Die Gruppe =PCN als Pseudochalkogen: Cyanphosphiniden-substituierte Heterocyklen^[**]

Von Alfred Schmidpeter, Wolfgang Gebler, Franz Zwaschka und William S. Sheldrick^[*]

Professor Karl Dimroth zum 70. Geburtstag gewidmet

Der Cyanverschiebungssatz^[1a] läßt für die Gruppe —P(CN)₂ den Charakter eines Pseudohalogens, für =PCN den eines Pseudochalkogens erwarten. Den Pseudohalogencharakter konnten wir in den Ionen P(CN)₂⁺, P(CN)₂Br⁺ und P(CN)₂I⁺ nachweisen^[1], den Pseudochalkogencharakter suchten wir durch Cyanphosphiniden-Analoga (3) der Oxo- oder Thioxoderivate von Stickstoffheterocyclen zu belegen. Die Synthese dieser neuen Verbindungen gelingt über das Dicyanphosphid-Ion mit der für die P(CN)₂⁺-Herstellung

ammonium-dicyanphosphid^[1] zu den 2-(Dicyanphosphino)-chloriden (2) um (Tabelle 1). Mit Natriumdiethylphosphit lassen sich daraus die Cyanphosphiniden-heterocyklen (3) erzeugen.

Die Cyanphosphiniden-heterocyklen (3) (Tabelle 1) sind Bindeglieder zwischen den von Dimroth als den ersten

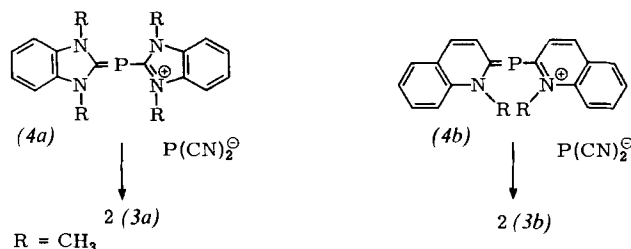


Tabelle 1. Verbindungen vom Typ (2), (3) und (4).

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

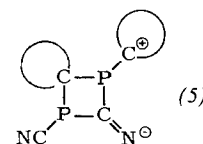
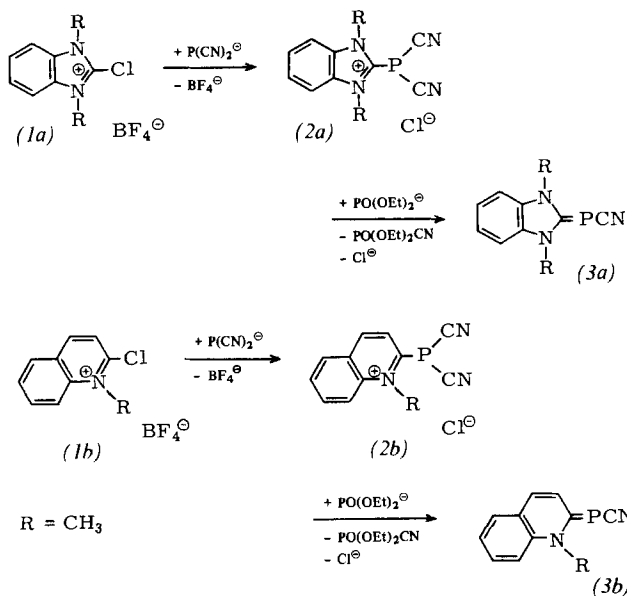
[a] In CH₃CN; [3a, b] in Tetrahydrofuran. [b] Methylprotonen. [c] ⁴J_{PH} = 2.5 Hz.

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

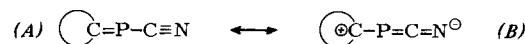
Die durch Methylieren der 2-Chlorheterocyklen mit HC(OMe)₂BF₄ erhältlichen Tetrafluorborate (1)^[2] setzen sich mit [18]Krone-6-natrium-dicyanphosphid oder Triethyl-

(—P=C—)-Verbindungen synthetisierten Phosphamethincyanin-Kationen^[3] und dem Anion Dicyanphosphid^[1a]. 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)^[4] verlaufen.



Die Cyanphosphiniden-heterocyklen (3) bilden luftstabile nadelige Kristalle. Ihre ³¹P-Verschiebungen liegen etwa in der Mitte zwischen denen von P(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 Cyanphosphinen um etwa 75 cm⁻¹ langwellig verschoben, schließt sich dagegen der im P(CN)₂⁺ an^[1a], weist also auf eine negative Ladung der PCN-Gruppe hin. Dieser negativen Ladung entspricht eine positive Ladung des Heterocyclen, wie sie etwa in der chemischen Verschiebung der N-Methylprotonen zum Ausdruck kommt, die halbwegs zwischen der im neutralen und im kationischen Heterocyclen 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-

[*] 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 Cyanphosphorverbindungen. 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.

siert orthorhombisch, Raumgruppe $Pna2_1$, $Z = 4^{[5]}$; die Cyangruppe ist fehlgeordnet (Besetzungsfaktoren = 0.50). Die Anordnung der Methylprotonen schließt die Möglichkeit aus, daß das Molekül auf einer kristallographischen Spiegelebene liegt (was für Pna erforderlich wäre).

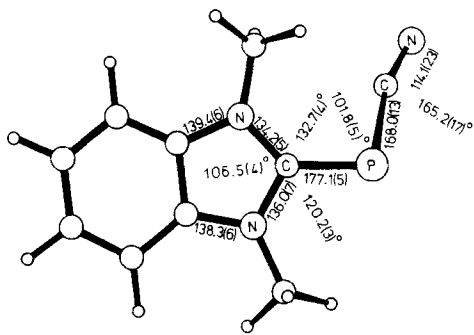


Abb. 1. Struktur, Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel von 2-(Cyanphosphiniden)-1,3-dimethylbenzimidazol (3a) (für die fehlgeordnete PCN-Gruppe sind Mittelwerte angegeben) [5].

Anders als es die formalladungsfreie Grenzform (A) suggeriert, ist die PC-Bindung in der PCN-Gruppe erheblich kürzer als die PC_{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 koplanar^[6]; ihre PC-Abstände ähneln denen im Dicyanphosphid-Ion (167–169 pm^[7]) bzw. in den Phosphamethincyaninen (176–181 pm^[3]). Die invariant starke Bindung in der PCN-Einheit bekräftigt die Einstufung als Pseudochalkogen.

Arbeitsvorschrift

(2): 10 mmol (1) und 10 mmol [18]Krone-6- $\text{NaP}(\text{CN})_2$ ^[1a] in jeweils 10 ml CH_3CN 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 $\text{NaPO}(\text{OEt})_2$ in 20 ml Tetrahydrofuran suspendiert und 12 h gerührt. Aus dem eingengten Filtrat kristallisiert (3) aus; Ausbeute 20–40%.

(4): Zu 10 mmol [18]Krone-6- $\text{NaP}(\text{CN})_2$ ^[1a] in 40 ml CH_3CN wird die äquimolare Menge des entsprechenden Phosphamethincyanin-tetrafluoroborats in 125 ml CH_3CN 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_3CN oder CH_2Cl_2 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, Fortsch. Chem. Forsch. (Top. Curr. Chem.) 38, 1 (1973).

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

[5] $a = 1648.4(4)$, $b = 912.0(2)$, $c = 705.6(1)$ pm, $\rho_{\text{ber}} = 1.27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 697 unabhängige Reflexe ($\text{CuK}\alpha$, $3.5^\circ \leq \theta \leq 135.0^\circ$, empirische Absorptionskorrektur), $R = 0.049$, $R_w = 0.035$.

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

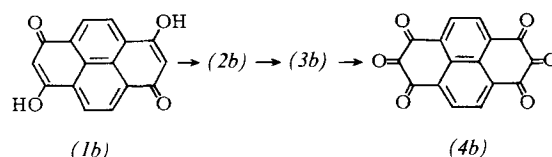
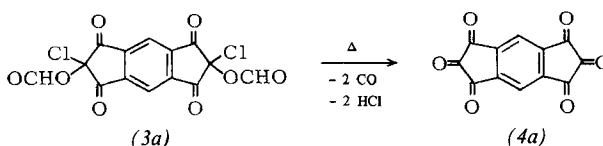
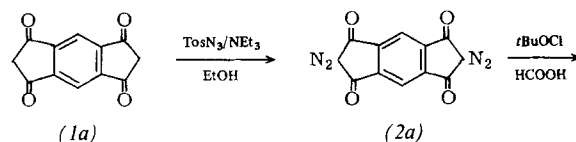
[7] Nach einer neuen Strukturbestimmung; W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, unveröffentlicht.

1,2,3,5,6,7-s-Hydrindacenhexon und 1,2,3,6,7,8-Pyrenhexon – zwei neue, starke Acceptoren^[**]

Von Rolf Gleiter und Peter Schang^[*]

Professor David Ginsburg zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Eigenschaften von vicinalen Triketonen^[1] legen nahe, daß Verbindungen, die zwei oder mehr vicinale Tricarbonyl-Gruppen enthalten, starke Acceptoren 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)^[2], die in die Bis(diazo)verbindungen (2a) bzw. (2b)^[3] umgewandelt wurden.



Die Reaktion von (2a) und (2b) mit Ameisensäure und *tert*-Butylhypochlorit^[4] ergab die Bis(α -chlor- α -formyloxy)- β -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. Ausb. [a]	UV [b] λ [nm] (lg ϵ)	IR [c] [cm^{-1}]	$\epsilon_{1/2}$ [d] [V]
(4a) 53%	620 sh (1.72), 265 (4.43), 246 (4.31), 217 (4.14)	1782, 1750, 1728	0.15
(4b) 60%	533 sh (2.10), 355 (4.15), 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 Tetracyanindimethan ($\epsilon_{1/2} = 0.19 \text{ V}$)^[5]. Von (4a) und (4b) wurden 1:1-Komplexe mit Pyren isoliert^[6].

[*] 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.