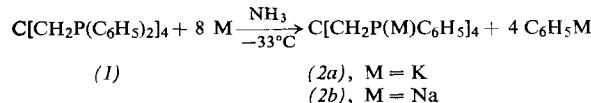


Tetrakis[(alkalimetall-phenylphosphino)methyl]-methane und ihre Umsetzungen zu metall- und nichtmetall-haltigen Spiroheterocyclen [1]

Von *J. Ellermann* und *F. Poersch* [*]

Da die Kalium-*cyanometallate(0)* $K_6[Cr(CN)_6]$ und $K_4[Ni(CN)_4]$ nicht wie die isoelektronischen Metallcarbonyle $Cr(CO)_6$ und $Ni(CO)_4$ mit Tetrakis(diphenylphosphino-methyl)methan (1) [2] spiroheterocyclische Komplexverbindungen [3,4] bilden, sondern (1) in Tetrakis[kalium-phenyl-phosphinomethyl]methan (2a) umwandeln [5], erschien die direkte Darstellung von (2a) und dem analogen Natrium-derivat (2b) von Interesse.

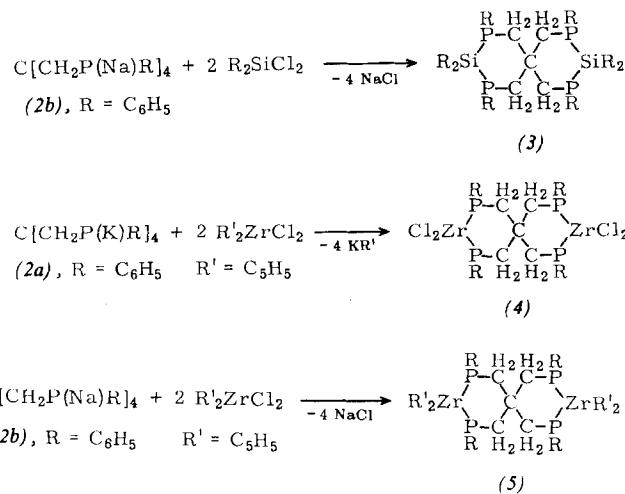
Zu diesem Zweck setzt man (1) mit Kalium oder Natrium in flüssigem Ammoniak (in Dioxan^[6] verläuft die Reaktion äußerst langsam) im Molverhältnis 1:8 bei -33 °C unter



starkem Rühren um. Unter Farbwechsel von blau über grün entstehen die orangegelben Verbindungen (2a) bzw. (2b). Das ebenfalls gebildete C_6H_5M erleidet in flüssigem NH_3 Ammonolyse^[7] zu Benzol und Alkalimetallamid, welches durch äquimolare Mengen NH_4Br zu NH_3 und Alkalimetallbromid zersetzt wird^[2]. Nach Abdampfen des NH_3 und Benzols bei Raumtemperatur wird (2a) bzw. (2b) durch Extraktion mit Tetrahydrofuran vom MBr getrennt und nach Einengen der Lösung mit Petroläther gefällt, abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

(2a) und (2b) sind äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich und müssen unter Argon aufbewahrt werden; sie lösen sich in THF und Äthanol gut, in Benzol kaum und sind unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Die Ausbeute beträgt infolge der ausgezeichneten Löslichkeit in THF nur ca. 75 bis 80 %, der Umsatz ist jedoch – wie die Bestimmung der Alkalimetallbromide zeigt – nahezu quantitativ. Elementaranalysen aller Elemente, osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen in THF sowie IR-Spektren, die nur die Schwingungen des Neopentangerüstes und der $\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppierungen^[3] ($\nu(\text{P}-\text{Na}) \approx 860 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{P}-\text{K}) \approx 410 \text{ cm}^{-1}$ (?)) zeigen, beweisen die Zusammensetzungen von (2a) und (2b). Läßt man die in THF gelösten Verbindungen ca. 1 Std. stehen, so mißt man höhere Molekulargewichte, was auf die Bildung von Addukten (1:1 bis 1:4) mit dem Lösungsmittel zurückgeführt wird. Nach Leitfähigkeitsmessungen in THF sind (2a) und (2b) eindeutig Nichteletrolyte. Auf Grund ihres Neopentangerüstes reagieren (2a) und (2b) bevorzugt als zweimal zweizähnige Reaktionspartner und ermöglichen durch Umsetzung mit 2 mol Organo-nichtmetall- oder Organo-metall-dihalogeniden die Synthese covalenter nichtmetall- bzw. metall-haltiger Spiroheterocyclen. So entsteht aus (2b) mit Diphenyl-dichlorsilan^[8] in THF bei 60 °C im Einschlußrohr unter Farbaufhellung bei gleichzeitiger Bildung eines gallertartigen NaCl-Niederschlags innerhalb 48 Std. das in THF lösliche, schwach rosa 2,3,3,4,8,9,9,10-Octaphenyl-2,4,8,10-tetraphospho-3,9-disila-spiro[5.5]undecan (3), das vom NaCl abfiltriert und mit Petroläther gefällt wird. Zusammensetzung und Struktur werden durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und IR-Spektrum bestätigt. (3), $\text{Fp} = 126^\circ\text{C}$, ist in THF, Dioxan und Äthanol gut, in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen kaum löslich.

Bis(π -cyclopentadienyl)zirkondichlorid^[9] reagiert unter analogen Reaktionsbedingungen mit (2a) unter Abspaltung von KC_5H_5 (kristallisiert bei ca. 20 °C aus) zum hellbraunen 2,4,8,10-Tetraphenyl-3,3,9,9-tetrachlor-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dizirkona-spiro[5.5]undecan (4), mit (2b) aber unter $NaCl$ -Abscheidung zum gelblich-weißen 2,4,8,10-Tetraphenyl-3,3,9,9-tetra(π -cyclopentadienyl)-2,4,8,10-tetraphos-



pha-3,9-dizirkona-spiro[5.5]undecan (5). KC_5H_5 bzw. $NaCl$ entstehen quantitativ. Durch Petroläther-Zugabe kann (4) aus der THF-Lösung nur in etwa 10-proz., (5) dagegen in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden.

(4), das mit 1 mol THF kristallisiert, wurde durch Elementaranalyse, (5) ($F_p = 270^\circ C$ (Zers.)) durch Elementaranalyse, Molekulargewicht und IR-Spektrum – es zeigt neben den Schwingungen des Neopentangerüstes und der $P-C_6H_5$ -Gruppen^[2,3] auch die für π -gebundene C_5H_5 -Reste^[10] typische Absorption – charakterisiert. Beide Verbindungen sind in THF und Äthanol sehr gut löslich, in Benzol und Petroläther unlöslich.

Eingegangen am 14. November 1966 [Z 378]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Dr. J. Ellermann und Dipl.-Chem. F. Poersch
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg
8520 Erlangen, Fahrstraße 17

- [1] 6. Mittl. über spiroheterocyclische Verbindungen; 5. Mittl.: *J. Ellermann u. K. Dorn*, *Chem. Ber.* **100**, (1967), im Druck. — Herrn Prof. Dr.-Ing. *H. Behrens* danken wir sehr herzlich für die großzügige Förderung unserer Arbeiten.
 - [2] *J. Ellermann u. K. Dorn*, *Chem. Ber.* **99**, 653 (1966).
 - [3] *J. Ellermann u. K. Dorn*, *J. organomet. Chemistry* **6**, 157 (1966).
 - [4] *J. Ellermann u. K. Dorn*, *Angew. Chem.* **78**, 547 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 516 (1966).
 - [5] *H. Behrens, J. Ellermann et al.*, unveröffentlicht.
 - [6] *K. Issleib u. A. Tzschach*, *Chem. Ber.* **92**, 1125 (1959).
 - [7] *C. B. Wooster u. N. W. Mitchell*, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 688 (1930).
 - [8] *F. S. Kipping u. A. G. Murray*, *J. chem. Soc. (London)* **1927**, 2737.
 - [9] *G. Wilkinson u. J. M. Birmingham*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 4821 (1954).
 - [10] *H. P. Fritz*, *Advances organomet. Chem.* **1**, 280 (1964).

Bis(cycloocta-1,5-dien)platin(0)

Von *J. Müller* und *P. Göser* [*]

Setzt man $\text{CODPtCl}_2^{[1]}$ (COD = Cycloocta-1,5-dien) unter N_2 bei -40°C in ätherischer Suspension und in Gegenwart von COD mit überschüssigem $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ um, so entsteht nach dreistündigem Rühren eine dunkelgelbe Lösung. Nach Methanolyse bei -50°C , Abdestillieren des Lösungsmittels und Kristallisation des Rückstandes aus Hexan unter Tiefkühlung lässt sich fast farbloses, gut kristallisierendes, lichtempfindliches $\text{CODPt}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ (*1*) mit ca. 40 % Ausbeute isolieren ($\text{Fp} = 54\text{--}56^\circ\text{C}$).

Bestrahlt man eine Lösung von (1) in COD bei 20 °C 22 Std. mit UV-Licht (Hg-Hochdrucklampe Q 81 der Fa. Hanau) unter N₂, so erhält man nach Abdestillieren des COD im Hochvakuum und Chromatographie des Rückstandes mit n-Hexan an neutralem Al₂O₃ („Woelm“, 7 % H₂O) eine farblose Lösung, aus der beim Kühlen auf -78 °C farbloses, diamagnetisches (COD)₂Pt(0) (2) auskristallisiert [Ausbeute 22 %; Fp = 110–111 °C (Zers.)].

Die Verbindung (2) ist der erste reine Olefinkomplex mit nullwertigem Platin. Den bereits bekannten [2], gelben Nickelkomplex (COD)₂Ni (3) haben wir zu Vergleichszwecken durch Umsetzung von wasserfreiem NiCl₂ unter N₂ mit überschüssigem i-C₃H₇MgBr und COD in Äther und anschließende achtständige UV-Bestrahlung der entstandenen dunkelbraunen Lösung mit 13 % Ausbeute dargestellt [Fp = 140–142 °C (Zers.)]. Die Verbindungen (2) und (3) zeigen ähnliche Eigenschaften, (2) ist jedoch gegen Luftsauerstoff beständiger.

Im ¹H-NMR-Spektrum (in C₆H₆) von (2) erscheinen zwei Signale (Intensitätsverhältnis 1:2) bei τ = 5,82 (olefinische Protonen) und τ = 7,81 (Methylenprotonen). Die entsprechenden Signale von (3) liegen bei τ = 5,64 und 7,84. Das Signal von (2) bei τ = 5,82 zeigt zudem zwei durch ¹H-¹⁹⁵Pt-Kopplung erzeugte Satelliten (J = 55 Hz); die entsprechenden Satelliten des Methylenprotonen-Signals sind schlecht aufgelöst.

Im Massenspektrum von (3) (Atlas Massenspektrometer CH4, Ionenquelle TO4, 50 eV) treten hauptsächlich die Ionen (COD)₂Ni⁺ (rel. Intensität I_r = 27,9), CODNi⁺ (I_r = 100,0), C₄H₆Ni⁺ (I_r = 65,9) und Ni⁺ (I_r = 8,2) auf. Der Komplex (2) ergibt unter den gleichen Bedingungen ein wesentlich komplizierteres Massenspektrum. Neben den Hauptionen (COD)₂Pt⁺ und CODPt⁺ erscheinen mehrere weniger intensive Spitzengruppen. Sie entsprechen Fragmenten, die vor allem durch sukzessive Abspaltung von C₂- und C₃-Einheiten aus dem Molekülion hervorgehen. Bei (2) und (3) beobachtet man ferner das Massenspektrum des freien Liganden, der durch thermischen Zerfall der Komplexe entsteht.

Das linienreiche IR-Spektrum von (2) ist durch folgende Banden charakterisiert (KBr): 2994, 2907, 2853, 2801, 1471, 1458, 1445, 1492, 1361, 1323, 1299, 1230, 1203, 1171, 1151, 1085, 1068, 1000, 990, 954, 879, 860, 845, 820, 813, 803, 779, 760 und 673 cm⁻¹.

Versuche zur Darstellung eines Bis(norbornadien)platin(0) blieben bisher erfolglos. Zwar konnte durch Umsetzung von nor-C₇H₈PtCl₂^[3] mit überschüssigem i-C₃H₇MgBr in Äther unter N₂ bei -40 °C mit nahezu 80 % Ausbeute gut kristallisiertes, gelbes nor-C₇H₈Pt(i-C₃H₇)₂ erhalten werden, doch ergab dessen UV-Bestrahlung in Norbornadien nicht den gewünschten reinen Olefinkomplex.

Eingegangen am 17. Februar 1967 [Z 451]

[*] Dr. J. Müller und Dipl.-Chem. P. Göser
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München, Arcisstraße 21

[1] J. Chatt, L. M. Vallarino u. L. M. Venanzi, J. chem. Soc. (London) 1957, 2496.

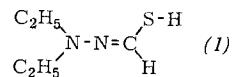
[2] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).

[3] E. W. Abel, M. A. Bennet u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1959, 3178.

Isomerie des N',N'-Diäthylthioformohydrazids mit seinem Betain

Von W. Walter und K.-J. Reubke [*]

Dem kürzlich von Bredereck et al.^[1] synthetisierten N',N'-Diäthylthioformohydrazid (N',N'-Diäthyl-thioformylhydrazin) wurde aufgrund IR-spektroskopischer Befunde die Struktur (1) zugeschrieben.



Durch Thioformylierung von asymmetrischem Diäthylhydrazin mit Thionameisensäureester^[2] erhielten wir ein Produkt (2), welches nach Schmelzpunkt (77–78 °C) und IR-Spektrum, sowie im dünnenschichtchromatischen Verhalten von der nach Bredereck hergestellten Verbindung (1) (Fp = 102–104 °C, Lit.^[1] 101–105 °C) verschieden ist, während es in Molgewicht und Zusammensetzung mit dieser übereinstimmt. Wir schreiben dem Isomer (2) die Thioformohydrazid-Struktur, dem von Bredereck et al. als (1) formulierten Isomer eine Betainstruktur (3) mit überwiegend intramolekularer Wasserstoffbrücke zu. Mit dem IR-Spektrum ist sowohl die Struktur (1) als auch die Struktur (3) im Einklang.

Die beiden Substanzen lassen sich ineinander umwandeln. Nach dem Auflösen von (2) in siedendem Ameisensäureäthylester fällt beim Abkühlen (3) aus. Wird (3) in Chloroform 20 min unter Rückfluß gekocht und die Lösung in ein eisgekühltes Gefäß gegossen, so kann (2) im ausfallenden Gleichgewichtsgemisch durch Dünnschichtchromatographie und IR-Spektrum nachgewiesen werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum von (3) tritt neben den Signalen der Äthylprotonen (Triplet bei τ = 8,72, Quadruplett bei 6,77) und einem scharfen Signal bei τ = 0,97 (Thioformyl-Proton) ein stark verbreitertes Signal bei τ ≈ -1 auf, welches wir einer Wasserstoffbrücke zwischen Schwefel und Stickstoff zuschreiben (für ein S–H-Proton wäre ein scharfes Signal zu erwarten).

Das ¹H-NMR-Spektrum von (2) zeigt die Äthylsignale bei höherem Feld (Triplet bei τ = 8,97, Quadruplett bei τ = 7,23). Bei τ = 0,90 und 0,73 erscheinen zwei scharfe, bei τ = 1,30 und 1,13 zwei breitere Signale von ungleicher Intensität. Diese vier Signale entsprechen zusammen zwei Protonen. Das Spektrum lässt sich mit der Thioformohydrazidstruktur deuten, wenn man eine behinderte Rotation um die C–N-Bindung annimmt.

