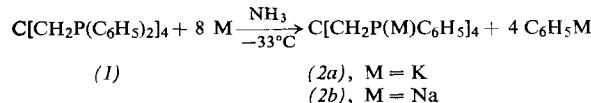


## Tetrakis[(alkalimetall-phenylphosphino)methyl]-methane und ihre Umsetzungen zu metall- und nichtmetall-haltigen Spiroheterocyclen [1]

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.

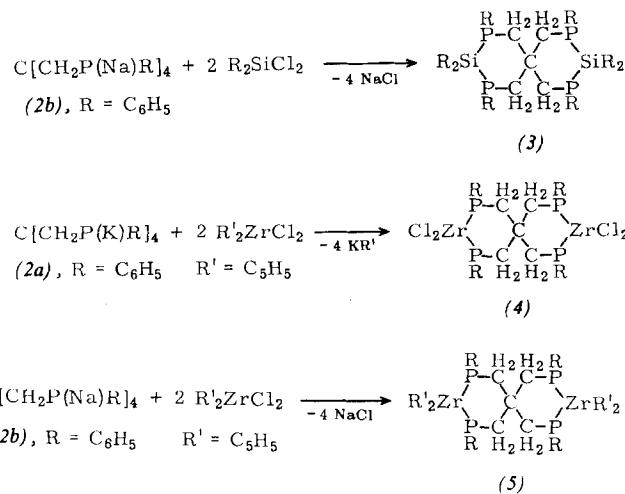
Zu diesem Zweck setzt man (1) mit Kalium oder Natrium in flüssigem Ammoniak (in Dioxan<sup>[6]</sup> verläuft die Reaktion äußerst langsam) im Molverhältnis 1:8 bei -33 °C unter



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<sup>[7]</sup> zu Benzol und Alkalimetallamid, welches durch äquimolare Mengen  $NH_4Br$  zu  $NH_3$  und Alkalimetallbromid zersetzt wird<sup>[2]</sup>. 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<sup>[31]</sup> ( $\nu(\text{P}-\text{Na}) \approx 860 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{P}-\text{K}) \approx 410 \text{ cm}^{-1}$  (?)) 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<sup>[8]</sup> 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( $\pi$ -cyclopentadienyl)zirkondichlorid<sup>[9]</sup> 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( $\pi$ -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<sup>[2,3]</sup> auch die für  $\pi$ -gebundene  $C_5H_5$ -Reste<sup>[10]</sup> 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  $\text{N}_2$  bei  $-40^\circ\text{C}$  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  $-50^\circ\text{C}$ , 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 ( $\text{Fp} = 54\text{--}56^\circ\text{C}$ ).