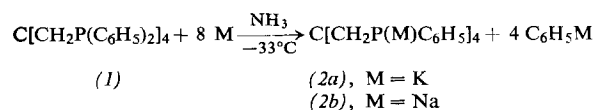


Tetrakis[(alkalimetall-phenylphosphino)methyl]-methane und ihre Umsetzungen zu metall- und nichtmetall-haltigen Spiroheterocyclen ^[1]

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 Metallcarbonyl $Cr(CO)_6$ und $Ni(CO)_4$ mit Tetrakis(diphenylphosphino)methylmethan (1) ^[2] spiroheterocyclische Komplexverbindungen ^[3,4] bilden, sondern (1) in Tetrakis[(kalium-phenylphosphinomethyl)]methan (2a) umwandeln ^[5], erschien die direkte Darstellung von (2a) und dem analogen Natriumderivat (2b) von Interesse.

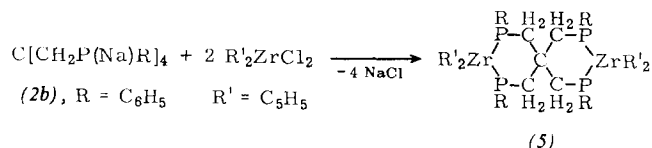
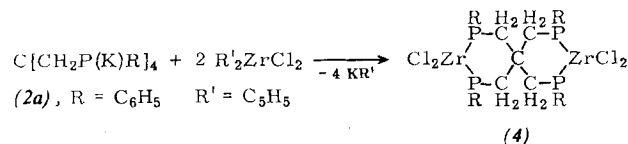
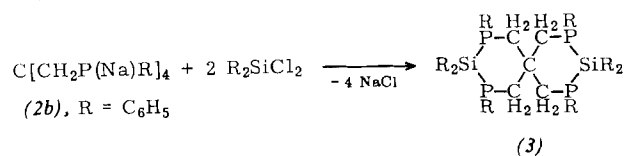
Zu diesem Zweck setzt man (1) mit Kalium oder Natrium in flüssigem Ammoniak (in Dioxan ^[6] verläuft die Reaktion äußerst langsam) im Molverhältnis 1:8 bei $-33^\circ C$ unter



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, osmotrische Molekulargewichtsbestimmungen in THF sowie IR-Spektren, die nur die Schwingungen des Neopentangerüsts und der $>P-C_6H_5$ -Gruppierungen ^[3] ($\nu(P-Na) \approx 860\text{ cm}^{-1}$; $\nu(P-K) \approx 410\text{ cm}^{-1}$ (?) 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 Nichtelektrolyte. Auf Grund ihres Neopentangerüsts reagieren (2a) und (2b) bevorzugt als zweimal zweizählige 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 $60^\circ C$ 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-tetraphospha-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), $F_p = 126^\circ C$, 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. $20^\circ C$ 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 Neopentangerüsts 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 $CODPtCl_2$ ^[1] (COD = Cycloocta-1,5-dien) unter N_2 bei $-40^\circ C$ in ätherischer Suspension und in Gegenwart von COD mit überschüssigem $i-C_3H_7MgBr$ um, so entsteht nach dreistündigem Rühren eine dunkelgelbe Lösung. Nach Methanolyse bei $-50^\circ C$, Abdestillieren des Lösungsmittels und Kristallisation des Rückstandes aus Hexan unter Tiefkühlung läßt sich fast farbloses, gut kristallisierendes, lichtempfindliches $CODPt(i-C_3H_7)_2$ (1) mit ca. 40 % Ausbeute isolieren ($F_p = 54-56^\circ C$).