

Tabelle 1. Fragmentierung von Tris([2,2-D₂]-4-phenylbutyl)chrom und Tris([1,1-D₂]-4-phenylbutyl)chrom; Isotopenzusammensetzung der Hydrolyseprodukte.

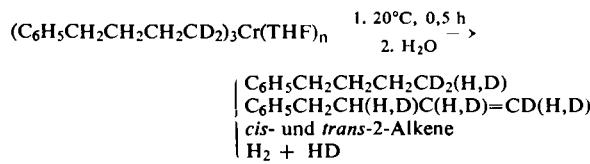
Versuch Nr.	Produkt	Menge [a]	Isotopenverteilung [b]				
			D ₀	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
1	Alkan	86,2	0,3	3,4	81,3	14,4	0,6
	1-Alken	13,2	6,3	77,1	13,7	1,6	1,1
	H ₂ /HD	0,6 [c]	93,7	6,3	0,0		
2	Alkan	76,0	2,3	7,6	60,1	27,2	2,6
	1-Alken	0,7			[d]		
	H ₂ /HD	0,75 [c]	98,7	1,3	0,0		
3	Alkan	78,0	1,3	4,8	87,7	5,1	1,1
	1-Alken	10,0	8,0	29,3	47,0	15,0	0,7
	H ₂ /HD	0,5 [c]	97,4	2,6	0,0		

[a] Wenn nicht besonders gekennzeichnet, angegeben in % des gesamten Gemisches an gebildeten Kohlenwasserstoffen.

[b] In Relativ-%, korrigiert auf die natürliche Isotopenzusammensetzung. [c] In mmol pro mmol Chrom. [d] Nicht bestimmt.

Nach 20 Std. bei 20 °C ist sowohl die Fragmentierung von (1) als auch die Isomerisierung der dabei entstehenden 1-Alkene vollständig. Hydrolyseprodukte (Tabelle 1; Versuch 2) sind nun H₂/HD, (3) mit (5) sowie deuterierte *cis*- und *trans*-2- und 3-Alkene.

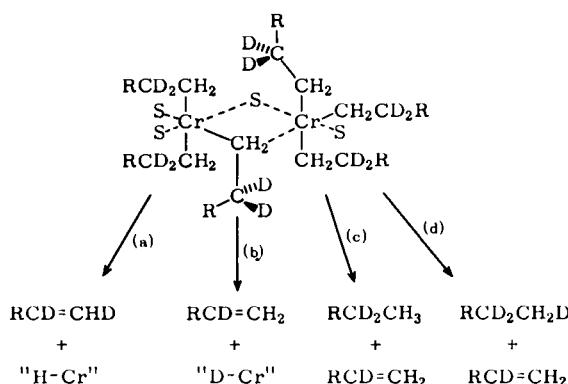
(2) zerfällt bei 20 °C schon nach einer halben Stunde sehr weitgehend, und die gebildeten 1-Alkene sind teilweise isomertisiert. Bei der Hydrolyse werden H₂, HD, (4) mit einem Anteil trideuteriertem 4-Phenylbutan, ein kompliziertes Gemisch nicht-, mono-, di- und trideuterierter 4-Phenyl-1-butene, in dem sich das Deuterium auf C¹, C² und C³ verteilt, sowie *cis*- und *trans*-2-Alkene erhalten (Tabelle 1; Versuch 3).



Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß bei der Fragmentierung von Tri-n-alkylchrom-Verbindungen

- Wasserstoff (Deuterium)-Atome von zum Metallatom α - und β -ständigen Kohlenstoffatomen auf dieses übertragen werden^[6] (HD-Entwicklung bei der Hydrolyse);
- Wasserstoff (Deuterium) am β -Kohlenstoff von einer der ursprünglich an Chrom gebundenen Alkylgruppen aufgenommen wird (Bildung von Trideuteroalkan);
- vor der Alken-Isomerisierung (und vielleicht während dieses Prozesses) H- und D-Wanderung über C¹, C² und C³ auftritt, und zwar ohne daß damit eine Verlagerung der Doppelbindung einhergeht.

Der Fragmentierungsvorgang umfaßt wenigstens zwei Grundschrifte: der erste ist eine homolytische Spaltung oder ein Ein-Elektronenübergang in einer monomeren oder dimeren Chrom-Spezies, und der zweite ist die β -Eliminierung von Metallhydrid^[7]. Für den dimeren Komplex ergibt sich folgendes Schema (R = C₆H₅CH₂CH₂; S = THF):



(a): α -Eliminierung von Metallhydrid, (b): β -Eliminierung von Metallhydrid, (c): Angriff auf das Solvens, (d): Angriff auf eine Alkylgruppe.

Eingegangen am 14. Juni 1968 [Z 846]

[*] Prof. Dr. H. H. Zeiss und Dr. R. P. A. Sneeden

Monsanto Research S.A.

Eggbühlstraße 36

CH-8050 Zürich (Schweiz)

[1] R. P. A. Sneeden u. H. H. Zeiss, J. organometallic Chem. 13, 369 (1968).

[2] R. P. A. Sneeden u. H. H. Zeiss, J. organometallic Chem. 13, 377 (1968).

[3] Die massenspektrometrische Analyse [4] der nach Hydrolyse aus den zur Darstellung von (1) und (2) verwendeten Grignard-Verbindungen entstehenden deuterierten Alkane ergab 96,3% [2,2-D₂]- bzw. 97,2% [1,1-D₂]-4-Phenylbutan.

[4] Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Herrn Dr. W. E. Koerner und seinen Mitarbeitern, Monsanto Company, St. Louis, Mo. (USA).

[5] Die organischen Produkte wurden durch präparative Gaschromatographie isoliert und anhand ihrer IR- und ¹H-NMR-Spektren identifiziert; ihre Isotopenzusammensetzung wurde massenspektrometrisch [4] bestimmt, die Deuterierungspositionen aus den ¹H-NMR-Spektren ermittelt. Die gasförmigen Abbauprodukte wurden in einem Vakuum-System aufgefangen, ihre Zusammensetzung konnte massenspektrometrisch [4] nachgewiesen werden.

[6] Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten J. Chait, R. S. Coffey, A. Gough u. D. T. Thompson, J. chem. Soc. (London) A 1968, 190, bei der Fragmentierung von Alkylplatin-Komplexen.

[7] Aufgrund unserer Resultate ist anzunehmen, jedoch nicht eindeutig zu beweisen, daß auch α -Eliminierung von Metallhydrid eintreten kann.

Synthese von 2*H*-1,3,5,2-P^V-Thiadiazaphosphorin-Derivaten^[1]

Von A. Schmidpeter und N. Schindler^[*]

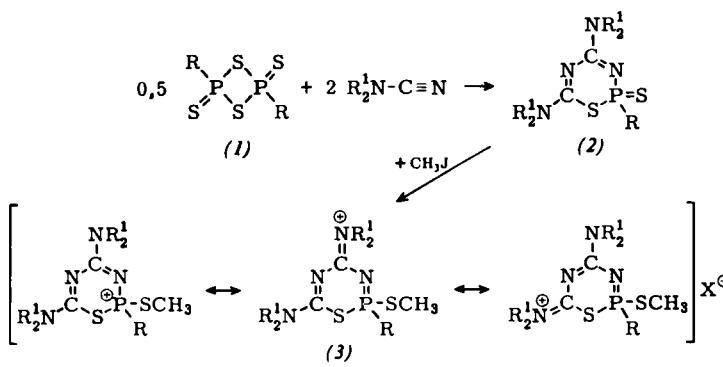
Dank ihrer hohen Reaktivität gegen nucleophile Agentien eignen sich die dimeren Thiophosphonsäureanhydride (1) auch für den Aufbau von Phosphor-Stickstoff-Heterocyclen sowohl durch Cycloaddition als auch – wie hier – durch Cycloaddition. Bei der Umsetzung von (1) mit überschüssigen Dialkylcyanamiden erhielten wir in quantitativer Ausbeute Derivate eines neuen Ringsystems, 4,6-Diamino-2*H*-1,3,5,2-P^V-thiadiazaphosphorin-2-thione (2). Die Reaktion wird wahrscheinlich durch eine nucleophile Öffnung des Ringes in (1)^[3] durch den Cyanstickstoff eingeleitet; sie erinnert an die Reaktion des zu [RPS₂] isoelektronischen [SO₃] mit Nitrilen^[4].

Die Verbindungen (2) sind farblose, kristalline, gegen Wasser und Ammoniak beständige Substanzen. Analytische Zusammensetzung, Molekulargewicht, Nichtäquivalenz der Reste R¹ im ¹H-NMR-Spektrum, Intensitätsverhältnis der ¹H-NMR-Signale und Einheitlichkeit des ³¹P-Signals bestätigen ihre Struktur. Mit Methyljodid reagieren sie im molaren Verhältnis zu (3), X = J. Diese Salze sind auch aus Wasser umzukristallisieren, hydrolysieren nur sehr langsam unter Abspaltung von Methylthiol und lassen sich durch Fällung aus wässriger Lösung, z.B. in (3), X = B(C₆H₅)₄, überführen.

Die Methylierung des Thionoschwefels von (2) bringt für alle Protonen der Dialkylamino-Gruppen eine deutliche Abschirmungsminderung mit sich. Dadurch gibt sich die Verteilung der positiven Ladung und die erhöhte Beteiligung von Phosphaz-R Bindungsstrukturen in (3) zu erkennen. Mit der Verstärkung der Phosphaz-Ringbindung geht erwartungsgemäß^[5] in der Regel eine Verschiebung des ³¹P-Signals zu höheren Feldstärken einher.

Arbeitsvorschrift:

1 mol (1) wird mit etwa 4 mol eines flüssigen Dialkylcyanamids versetzt und geht dabei stark exotherm in Lösung. Die Lösung, die einige Minuten auf 100–130 °C erhitzt wird, er-



R	R ¹	Fp (°C)	$\delta^{31}\text{P}$ [a]	$\delta^1\text{H}$ [a] (R ¹ α)	$\delta^1\text{H}$ [a] (R ¹ β)
(2)	C ₂ H ₅	121–123	-68,5	-3,60; -3,53	-1,18
C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₁	184–185	-65,0	-3,60	
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	178–179	-56,5	-3,55; -3,50	-1,16
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	1/2-(CH ₂) ₅ -	108–111	-57,5	-3,67	-1,51
C ₆ H ₅ S	C ₂ H ₅	145–147	-61,0	-3,48	-1,15
(3), X = J					
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		-63,0	-3,80; -3,78	-1,32; -1,25
C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₁	168–170 (Zers.)	-58,8	-3,79	
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	124–126 (Zers.)	-50,0	-3,91; -3,84	-1,36; -1,33
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	1/2-(CH ₂) ₅ -	135–137 (Zers.)	-51,7	-3,90	-1,77
C ₆ H ₅ S	C ₂ H ₅	112–114 (Zers.)	-66,0	-3,62	-1,25; -1,16

[a] Die chemischen Verschiebungen für ³¹P- bzw. ¹H-Signale sind in CH₂Cl₂ gegen H₃PO₄ bzw. TMS gemessen und in ppm, zu niedrigeren Feldstärken hin negativ, angegeben.

startet beim Abkühlen zu einem Kristallbrei. Das Produkt (2) wird abgesaugt und aus wenig Benzol umkristallisiert. – Das feste Dicyclohexyl-cyanamid wird in der stöchiometrischen Menge in Dioxan als Lösungsmittel umgesetzt.

Eingegangen am 13. August 1968 [Z 862]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[*] Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. N. Schindler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

- [1] 26. Mitteilung über Phosphazene. – 25. Mitteilung: U. Klement u. A. Schmidpeter, Z. Naturforsch. 23b (1968), im Druck.
- [2] A. Schmidpeter u. C. Weingand, Z. Naturforsch., im Druck.
- [3] E. Fluck u. H. Binder, Z. anorg. allg. Chem. 354, 113 (1967).
- [4] P. Eitner, Chem. Ber. 26, 2833 (1893).
- [5] A. Schmidpeter, H. Brecht u. H. Groeger, Chem. Ber. 100, 3063 (1967).

Pb(H₂PO₄)₄ · (C₆H₅)₃PO, durch Triphenylphosphinoxid stabilisiertes Blei(iv)-tetrakis(dihydrogenphosphat)

Von F. Huber und M. S. A. El-Meligy [*]

Binäre Blei(iv)-phosphate sind bisher unbekannt. Frühere Versuche zur Darstellung derartiger Verbindungen scheiterten nach unseren Ergebnissen an unzureichenden Bedingungen und ergaben nur undefinierte Produkte mit erheblichem Pb^{II}-Anteil^[1] oder komplexe Blei(iv)-phosphat-Verbindungen^[2] (die Möglichkeit des Auftretens phosphathaltiger Blei(iv)-Derivate in komplexer Form wurde schon von Bode und Voss^[3] erwogen). Unsere Bemühungen, Blei(iv)-phosphate durch Umsetzung von Pb(OCOCH₃)₄ oder PbO₂ mit Phosphorsäure verschiedener Konzentration zu gewinnen, führten schließlich zu Phosphatblei(iv)-säuren, z. B. H₂[Pb(H₂PO₄)₆], in denen das Zentralatom die Mindestkoordinationszahl 6 hat^[4].

Wir haben nun versucht, Blei(iv)-phosphate durch neutrale Elektronendonoren – wie (C₆H₅)₃PO – zu stabilisieren, und

zwar einerseits dadurch, daß wir binäre Blei(iv)-phosphate im Augenblick ihrer Entstehung bei den oben erwähnten Reaktionen durch simultane Komplexbildung mit dem Donor abzufangen trachteten und andererseits durch Anionenaustausch in Blei(iv)-Koordinationsverbindungen. Der erste Weg führte zu keinem Erfolg, weil beim Lösen von Blei(iv)-Verbindungen in Phosphorsäure sofort Komplexbildung mit H₃PO₄ zu recht stabilen, über Wasserstoffbrücken assoziierten Blei(iv)-säuren (formal: H₂[PbX₄(H₂PO₄)₂]) stattfindet und erst anschließend in langsamer Reaktion Liganden-austausch. Der zweite Weg erwies sich hingegen als gangbar:

Beim Eintragen von 11,1 g Pb(OCOCH₃)₄ in eine Lösung von 13 g (C₆H₅)₃PO in 100 ml wasserfreiem Benzol fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der sich bei Zugabe von 9,3 g wasserfreier Phosphorsäure bei Raumtemperatur langsam entfärbt. Nach dreistündigem Röhren bei 50 °C wird der Niederschlag unter vermindertem Druck abfiltriert und getrocknet. Die Ergebnisse der Elementaranalyse entsprechen der Zusammensetzung Pb(H₂PO₄)₄ · (C₆H₅)₃PO (Oxidationswert 99%).

Das weiße, kristalline, nur in Methanol geringfügig, in anderen Lösungsmitteln nicht lösliche Produkt, das gegen Luftfeuchtigkeit erstaunlich unempfindlich ist, in kaltem Wasser nur langsam, rasch jedoch in heißem Wasser unter PbO₂-Abscheidung hydrolysiert wird, zerfällt sich im Vakuum oberhalb 140 °C. Thermogravimetrisch wurde gefunden, daß zunächst quantitativ (C₆H₅)₃PO abgespalten wird; der donorfreie Rückstand, vermutlich Pb(H₂PO₄)₄, zerfällt anschließend sofort, wobei Blei(II)-phosphate gebildet werden.

Das Zersetzen-verhalten zeigt die Bedeutung des Donors für die Stabilisierung der Oxidationsstufe +4 des Zentralatoms; unmittelbar nach Abspaltung von (C₆H₅)₃PO erfolgt unter Sauerstoffabspaltung der Oxidationsstufenwechsel Pb^{IV} → Pb^{II}.

Der nach Zugabe von (C₆H₅)₃PO aus benzolischen Pb(OCOCH₃)₄-Lösungen ausfallende gelbe Niederschlag zersetzt sich beim Versuch, ihn zu isolieren. Aus dem analytisch bestimmten Atomverhältnis Pb:P = 1,00:0,93 und dem Liganden-austausch mit H₃PO₄ zu Pb(H₂PO₄)₄ · (C₆H₅)₃PO läßt sich jedoch ableiten, daß es sich bei dem gelben Primärprodukt um das bisher ebenfalls noch nicht beschriebene 1:1-Addukt Pb(OCOCH₃)₄ · (C₆H₅)₃PO handelt.

Eingegangen am 23. Juli 1968 [Z 883]

[*] Priv.-Doz. Dr. F. Huber und Dipl.-Chem. M. S. A. El-Meligy
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule
51 Aachen, Professor-Pirlet-Straße 1

- [1] A. Hutchinson u. W. Pollard, J. chem. Soc. (London) 69, 212 (1896).
- [2] K. Elbs u. R. Nübling, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 9, 776 (1903).
- [3] H. Bode u. E. Voss, Electrochim. Acta 6, 11 (1962).
- [4] F. Huber u. M. S. A. El-Meligy, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Dikalium-hexaamidoplumbat(iv) [**]

Von O. Schmitz-Du Mont und W. Jansen [*]

Die einzige bisher bekannt gewordene rein anorganische Blei(iv)-Stickstoff-Verbindung wurde von Schwarz et al.^[1] durch Ammonolyse von PbCl₄ in flüssigem NH₃ erhalten. Für das noch Chlor enthaltende Produkt wurde die empirische Formel Pb₅N₆Cl₄ angegeben; über seine Struktur ist nichts bekannt. Bei der Ammonolyse von Pb(C₆H₅)₄ in flüssigem NH₃ in Gegenwart von KNH₂ erhielten wir als Nebenprodukt eine schwarze, unlösliche Pb^{IV}-Verbindung, die so explosiv war, daß sie nicht isoliert werden konnte^[2]. Das Hauptprodukt der Umsetzung war K[Pb(NH₂)₃] (1), das im Verlaufe einer Redoxreaktion unter N₂-Entwicklung entstand. Wir nahmen an, daß die vollständige Ammonolyse von Pb(C₆H₅)₄ zunächst zu Dikalium-hexaamidoplumbat(iv), K₂[Pb(NH₂)₆] (2), führt, das bei 20 °C nicht beständig ist