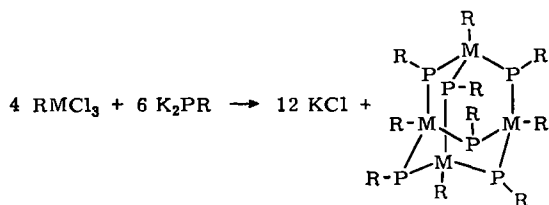


Organometallsubstituierte Phosphine mit Käfigstruktur^[**]

Von H. Schumann und H. Benda^[*]

Di- und trifunktionelle Organometallhalogenide bilden mit Phosphin, Alkalimetallphosphiden oder -organophosphiden neben polymeren auch oligomere Verbindungen mit Käfigstruktur. So berichteten wir kürzlich über die Synthese von *closo*-Tetrakis(phenylstannylphosphin)^[1].

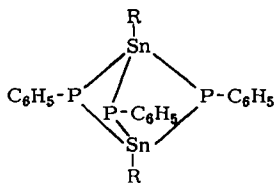
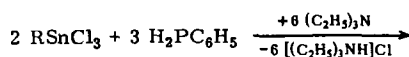
Werden gleichzeitig eine benzolische Lösung von Phenyltrichlorsilan bzw. Phenyltrichlorgerman sowie eine Suspension von Dikalium-phenylphosphid in Monoglyme/Äther unter Argon in eine 2 : 1-Mischung von Diäthyläther/Monoglyme getropft, so erhält man neben Kaliumchlorid und geringen Mengen unlöslicher Polymerer mit ca. 60% Ausbeute farbloses *closo*-Tetrakis(phenylsilyl)hexakis(phenylphosphin) (1) bzw. hellgelbes *closo*-Tetrakis(phenylgermyl)hexakis(phenylphosphin) (2).



- (1), R = C₆H₅, M = Si
(2), R = C₆H₅, M = Ge

Die Kristalle von (1) und (2) sind in Benzol löslich, sauerstoffempfindlich und zersetzen sich, ohne vorher zu schmelzen, oberhalb 125 °C unter Blasenbildung; ihre einheitliche Zusammensetzung wurde dünnschichtchromatographisch nachgewiesen^[2]. Die vollständigen Elementaranalysen, die kryoskopisch bestimmten Molekulargewichte sowie die IR-Spektren [(1): ν_{Si-P} bei 406, 348 und 326 cm⁻¹; (2): ν_{Ge-P} bei 390, 334 und 309 cm⁻¹] bestätigen die adamantananaloge Struktur – ein Molekülbau, der auch von entsprechenden Organosilyl-^[3], -germyl-^[4] und -stannyl-sulfiden^[5] bekannt ist.

Im Gegensatz dazu entsteht bei den Umsetzungen von Butyl- bzw. Phenyltrichlorstannan mit Phenylphosphin in Gegenwart von Triäthylamin neben polymeren Produkten jeweils mit ca. 25% Ausbeute benzollösliches *closo*-Bis(butylstannyl)tris(phenylphosphin) (3) bzw. *closo*-Bis(phenylstannyl)tris(phenylphosphin) (4).



- (3), R = n-C₄H₉
(4), R = C₆H₅

Die farblosen Verbindungen (3) und (4) sind luftempfindlich und schmelzen bei 89–91 (Zers.) bzw. 133–135 °C. Die trigonal-bipyramidale Struktur ist im Einklang mit den kryoskopisch bestimmten Molekulargewichten, den Ergebnissen der Elementaranalyse, den ³¹P-NMR-Spektren^[6] [(3) zeigt ein Singulett-Signal bei +5.2 ppm] sowie den IR-Spektren^[7] [ν_{Sn-P} bei 375, 328, 305 (3) bzw. 362, 320, 296 cm⁻¹ (4)].

Arbeitsvorschrift:

(1) und (2): 4.2 g (0.02 mol) Phenyltrichlorsilan bzw. 5.1 g (0.02 mol) Phenyltrichlorgerman werden in 30 ml Benzol gelöst; jeweils 1/3 der Lösung wird zusammen mit 60 ml Äther und 30 ml Monoglyme in einen mit trockenem Argon gespülten Dreihalskolben gegeben. Die restlichen 2/3 der Lösung tropfen gleichzeitig mit 0.03 mol Dikalium-phenylphosphid, suspendiert in 50 ml Monoglyme, während 4 Std. unter Rühren hinzu. Nach sechsstündigem Rühren entfernt man die Hälfte des Lösungsmittels bei vermindertem Druck, filtriert und engt das Filtrat bis zur öligen Konsistenz ein. Durch mehrmaliges Digerieren mit Petroläther und Methylcyclohexan, Lösen in Benzol und fraktioniertes Füllen mit Pentan/Methylcyclohexan lassen sich nahezu reine Kristalle erhalten, die aus Toluol/Methylcyclohexan umkristallisiert werden.

(3) und (4): Die Lösungen von 5.7 g (0.02 mol) Butyltrichlorstannan bzw. 6.0 g (0.02 mol) Phenyltrichlorstannan, 3.3 g (0.03 mol) Phenylphosphin und 6.1 g (0.06 mol) Triäthylamin in Benzol werden gleichmäßig und gleichzeitig zu 150 ml Benzol unter trockenem Argon getropft. Der entstehende Niederschlag wird nach sechsstündigem Rühren entfernt. Aus der klaren, konzentrierten benzolischen Lösung erhält man durch fraktionierte Fällung mit Pentan. Methylcyclohexan dünnschichtchromatographisch reine Produkte.

Eingegangen am 15. Oktober 1969 [Z 113]

[*] Doz. Dr. H. Schumann und Dr. H. Benda
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Dr. G. Engelhardt, Berlin-Adlershof, danken wir für die Aufnahme der ³¹P-NMR-Spektren.

[1] H. Schumann und H. Benda, *Angew. Chem.* 80, 846 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 813 (1968).

[2] MN-Polygram Cel 300/UV 254, Macherey-Nagel u. Co.; Methylcyclohexan/Dioxan als Laufmittel.

[3] J. A. Forstner u. E. L. Muettetries, *Inorg. Chem.* 5, 552 (1966).

[4] K. Moedritzer, *Inorg. Chem.* 6, 1248 (1967).

[5] M. Komura u. R. Okawara, *Inorg. nuclear Chem. Letters* 2, 93 (1966); C. Dörfelt, A. Janeck, D. Kobelt, E. F. Paulus u. H. Scherer, *J. organometallic Chem.* 14, P22 (1968).

[6] 10-proz. Lösung in Benzol, gegen 85-proz. H₃PO₄ als externer Standard.

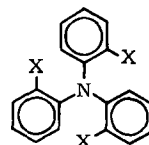
[7] Nujol-Suspension, kapillar.

Aza-phospha-triptycen^[**]

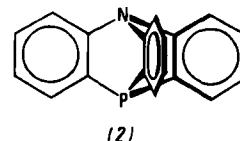
Von D. Hellwinkel und W. Schenk^[*]

In Ausweitung unserer Arbeiten über organische Derivate höherkoordinierter Hauptgruppenelemente, die ihre besondere Stabilität der zweizähligen 2,2'-Biphenylengruppierung verdanken^[1], versuchten wir entsprechende Verbindungen mit dreizähligen Liganden zu synthetisieren. Da 2,2',2''-Trijod-triphenylmethan und 1,1,1-Tris(2-jodphenyl)äthan^[2] bisher nur mit zu geringen Ausbeuten darstellbar waren, gingen wir von Tris(*o*-bromphenyl)amin (1a) aus, das bei der Reaktion von Bis(*o*-bromphenyl)amin^[3] mit *o*-Dibrombenzol, Kaliumcarbonat und Cu-Bronze in 50 bis 54-proz. Ausbeute anfällt, Fp = 185.5–186 °C.

Das aus (1a) mit n-Butyllithium hergestellte, in Äther schwerlösliche Tris(*o*-lithiumphenyl)amin (1b) reagiert mit



- (1a), X = Br
(1b), X = Li



Triphenylphosphit in Äther/THF zu 30% Aza-phospha-triptycen (2); farblose Kristalle vom Fp = 255–255.5 °C.

Im Massenspektrum von (2) fallen die relativ hohen Anteile doppelt und dreifach geladener Ionen auf (Tabelle 1), wie sie auch im Massenspektrum von Triptycen beobachtet worden sind^[4].

Tabelle 1. Molekül- und wichtigste Fragmentionen von (2) (einfach, doppelt und dreifach geladene Ionen sind mit ihren relativen Intensitäten untereinander aufgeführt).

| M | M – H | M – 2H | M – 3H | M – 4H |
|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------|------------------------------|
| 273 (67%) | 272 (100%) | 271 (4%) | 270 (9.3%) | 269 (1.6%) |
| 136 ^{1/2} (10%) | 136 (10%) | 135 ^{1/2} (7.8%) | 135 (10.5%) | 134 ^{1/2} (2.1%) |
| 91 (0.2%) | 90 ^{2/3} (0.1%) | 90 ^{1/3} (0.1%) | — | 89 ^{2/3} (0.1%) |

Das ³¹P-NMR-Signal von (2) erscheint bei erstaunlich hoher Feldstärke: δ³¹P = +80 ppm (CHCl₃); +79 ppm (THF) (externer Standard 85-proz. H₃PO₄)^[5]. Dies spricht für einen hohen s-Charakter des freien Elektronenpaares am Phosphor und damit für CPC-Bindungswinkel in der Nähe von 90°^[6]. Im Einklang hiermit errechnet man mit den Formeln von Parks^[7], in denen für tertiäre Phosphine Bindungswinkel, chemische Verschiebungen des Phosphors und Elektronegativitätsdifferenzen der beteiligten Atome korreliert sind, einen CPC-Bindungswinkel von 93°. Der hierbei wegen des Auftretens einer quadratischen Gleichung anfallende zweite Wert von 104.5° kann aus Plausibilitätsgründen vernachlässigt werden^[2].

Interessanterweise zeigt das UV-Spektrum von (2) [(Äthanol): λ_{max} = 216.5 nm (log ε = 4.31), Sch. bei 245 nm (log ε = 3.35); (CHCl₃): λ_{max} = 247.5 nm (log ε = 3.57), Sch. bei 279 nm (log ε = 2.94)] kaum Ähnlichkeit mit dem des Aza-triptycens^[8].

Mit Methyljodid im Bombenrohr erhält man aus (2) das P-Methyl-aza-phosphonia-triptycenjodid: Zers.-P. 279 bis 285 °C; τ = 6.68 (CH₃), J_{HCP} = 15.6 Hz; δ³¹P = +4.75 ppm (CF₃COOH). In dieser Verbindung ist der Phosphor stärker abgeschirmt als im Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid (τ = 7.19 (CH₃); J_{HCP} = 13.6 Hz; δ³¹P = –19.4 ppm), während die Methylprotonen bei niedrigerer Feldstärke absorbieren. Dies ist wieder mit der Vorstellung vereinbar, daß das die Methylgruppe bindende Pσ-Orbital einen relativ hohen s-Charakter aufweist, wodurch die Elektronendichte am Phosphor höher, an der Methylgruppe aber niedriger als normal (reine sp³-Valenz) wird.

Durch Umsetzung mit Brom und anschließende Hydrolyse entsteht aus (2) das P-Oxid: Zers.-P. 300–301 °C, ν_{P=O} = 1250 cm^{–1}; λ_{max} = 220.5 nm (log ε = 3.98), Sch. bei 238 nm (log ε = 3.67) (Äthanol).

Verbindungen vom Typ (2)^[9] sind im Hinblick auf höhere Bindigkeiten der Brückenkopfate interessant, weil zu hoffen ist, daß mit dem starren Nitriko-2,2',2''-triphenyl-System ungewöhnliche Molekülgeometrien realisiert werden können.

Eingegangen am 6. Oktober 1969 [Z 106]

[*] Doz. Dr. D. Hellwinkel und Dipl.-Chem. W. Schenk
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] D. Hellwinkel, *Chimia* 22, 488 (1968); D. Hellwinkel u. G. Fahrbach, *Liebigs Ann. Chem.* 712, 1 (1968), dort weitere Literatur.

[2] W. Schenk, Dissertation, Universität Heidelberg 1969.

[3] E. R. H. Jones u. F. G. Mann, *J. chem. Soc. (London)* 1956, 786.

[4] M. J. Bruce, *Chem. Commun.* 1967, 593.

[5] Triphenylphosphin zeigt in Abhängigkeit vom Solvens δ³¹P-Werte um +5 ppm!

[6] H. Siebert, J. Eints u. E. Fluck, *Z. Naturforsch.* 23b, 1006 (1968).

[7] J. R. Parks, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 757 (1957).

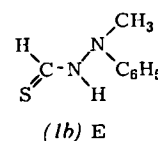
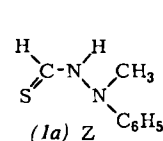
[8] G. Wittig u. G. Steinhoff, *Liebigs Ann. Chem.* 676, 21 (1964).

[9] Diarsatriptycen ist schon lange bekannt: N. P. McClelland u. J. B. Whitworth, *J. chem. Soc. (London)* 1927, 2753.

Rotationsisomerie von N²-Methyl-N²-phenylthioformhydrazid^[1]

Von W. Walter und H. Weiss^(*)

Einige N²,N²-Dialkylthioformhydrazide zeigen Betain-Thioacyl-Tautomerie^[2,3]. Beim N²,N²-Diäthylthioformhydrazid wurde vermutet^[3], daß eine zusätzliche Rotationsisomerie (E–Z-Isomerie) in Lösungen des Thioacyltautomeren auftritt, wie sie bei Thioamiden allgemein beobachtet wird^[1]. Wir berichten hier über N²-Methyl-N²-phenylthioformhydrazid (1), das kein Betain bildet und eine ungestörte Beobachtung der Rotationsisomerie gestattet. Die Verbindung kristallisiert in zwei Formen mit verschiedenem Festpunkt, IR- und UV-Spektrum.



| | (1a) Z | (1b) E |
|-------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------|
| Fp (°C) | 114–115 | 86–87 |
| IR (KBr) (ν-NH) | 3270 cm ^{–1} | 3120 cm ^{–1} |
| in CCl ₄ < 10 ^{–3} M (ν-NH) | 3322 cm ^{–1} | 3300 cm ^{–1} |
| UV (CHCl ₃) λ _{max} | 252 nm | 275 nm |
| ε _{max} | 8.2 · 10 ³ | 3.6 · 10 ³ |
| ¹ H-NMR | | |
| >NH | τ = 1.09 | AB J _{AB} = 12 Hz, τ _A = 1.10 |
| >CH | τ = 0.62 | AB J _{AB} = 12 Hz, τ _B = 0.57 |
| D–N–CH | τ = 0.65 | τ = 0.60 |

In Tetrachlorkohlenstoff stellt sich rasch ein Gleichgewicht zwischen (1a) und (1b) ein [etwa 10% (1a) : 90% (1b)]. Dennoch gelingt es, die Banden durch Vergleich mit denen der rotationsisomeren Thioamide den beiden Isomeren zuzuordnen^[4].

Da in Lösung rasche Isomerisierung eintritt, findet man im ¹H-NMR-Spektrum die Signale von (1a) und (1b). Das Formylproton von (1b) koppelt in CDCl₃ mit dem N–H-Proton und bildet mit diesem ein AB-System. Die Kopplungskonstante liegt in der gleichen Größenordnung wie beim N²,N²-Diäthylthioformhydrazid^[3] und wie bei Thioamiden^[5], wodurch die Zuordnung bestätigt wird. Eine Kopplung mit dem Formylproton von (1a) wurde nicht beobachtet. Deuterierung hebt die Kopplung bei (1b) auf. Das Isomerenverhältnis ist auch unter NMR-Bedingungen etwa 9 : 1.

Der niedrigere Wert der NH-Valenzschwingung von (1b) in KBr deutet auf das Vorliegen cyclischer Dimerer, die (1b) im Gegensatz zu (1a) bilden kann^[5].

Die Isomerisierung kann IR-spektroskopisch verfolgt werden. Unter Zugrundelegung einer Reaktion 1. Ordnung wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Gleichgewichtseinstellung und die freien Aktivierungsenthalpien von (1b) ausgehend zu 4.9 · 10^{–3} s^{–1} (ΔG[‡] = 21.0 ± 0.2 kcal/mol) und von (1a) ausgehend zu 4.9 · 10^{–4} s^{–1} (ΔG[‡] = 22.4 ± 0.2 kcal/mol) bestimmt. In der gleichen Größenordnung, jedoch etwas höher, liegen die Werte für sekundäre Thioformamide^[5].