

Abnahme der Energie dieses π -MOs im Phosphorin. Die Energie des nächsttieferen π -MOs im Pyridin mit einem Bauch am Heteroatom wird im Phosphorin so drastisch erhöht, daß es hier zum HOMO wird. Der Grund hierfür liegt in der wesentlich ungünstigeren $3_{p\pi}2_{p\pi}$ -Konjugation zwischen dem Heteroatom und den benachbarten C-Atomen im Phosphorin, verglichen mit der entsprechenden $2_{p\pi}2_{p\pi}$ -Konjugation im Pyridin. Eine mögliche konjugative Abnahme der Energie dieses MOs durch Beimischen des $3d_{xz}$ -AOs am P-Atom wird hierdurch überkompensiert.

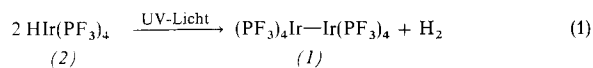
Eingegangen am 1. März 1971, ergänzt am 1. Juni 1971 [Z 453]

Synthese von Oktakis(trifluorophosphan)diiridium^[1]

Von Thomas Kruck, Gerd Sylvester und Inge-Petra Kunau^[*]

Einkernige Metall(0)-trifluorophosphan-Komplexe $M(PF_3)_n$ sind in den letzten Jahren von Chrom, Eisen, Nickel und ihren sämtlichen Homologen synthetisiert worden^[2]. Indessen wurden von Übergangsmetallen mit ungerader Ordnungszahl – im Gegensatz zu den Befunden in der Chemie der Carbonylmetall-Verbindungen – nur zwei homogene Zweikernkomplexe $[M(PF_3)_n]_2$ ($M = Re: n = 5$; $M = Rh: n = 4$) isoliert, die eine direkte Metall-Metall-Bindung enthalten^[3, 4]. Bei den Elementen der Kobalt-Gruppe liegt ein wesentlicher Grund dafür in der hohen Bildungstendenz der thermisch äußerst stabilen Hydride $HM(PF_3)_4$ ($M = Co, Rh, Ir$), die sich unter den Bedingungen der reduktiven Trifluorophosphanierung von Metallsalzen bereits bei Anwesenheit geringer Spuren wasserstoffhaltiger Substanzen bilden.

Es gelang uns jetzt erstmals, den gemäß der Edelgasregel zu erwartenden, diamagnetischen und demnach zweikernigen Trifluorophosphan-Komplex von Iridium(0) durch Wasserstoff-Abspaltung aus dem Tetrakis(trifluorophosphan)iridiumhydrid (2) darzustellen und zu charakterisieren. Oktakis(trifluorophosphan)diiridium (1) bildet sich nach Gl. (1) beim Bestrahlen der ätherischen Lösung von (2) mit UV-Licht (17 Std.) in etwa 20-proz. Ausbeute.



Die nach dem Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibenden leuchtend gelben Kristalle schmelzen bei 105°C und lassen sich bereits bei 20°C/10⁻³ Torr sublimieren. Sie lösen sich in allen gebräuchlichen organischen Solventien und sind einige Zeit an der Luft stabil. Geringste Mengen Feuchtigkeit führen, wie IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, bei längerem Einwirken zur Bildung des Hydrids (2). Das Gas-IR-Spektrum von (1) zeigt zwei scharfe Banden bei 939 (sw) und 900 (m) cm⁻¹, die im für endständige PF₃-Gruppen charakteristischen Bereich der P—F-Valenzfrequenzen liegen. Sie sind, wie erwartet, gegenüber denen von (2) kurzzeitig verschoben.

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum (KIS-2, 84.7 MHz, gelöst in Äther bei 25°C) tritt nur ein Dublett bei $\delta = 5.85$ ppm (Standard: Cl₃CF extern) auf. Auch bei hoher Verstärkung zeigen sich keine weiteren Signale, so daß das Vorliegen einer PF₂-Brücke, wie sie bei der analogen Photolyse von HCo(PF₃)₄ zum (PF₃)₃Co(PF₂)(H)Co(PF₃)₃ beobachtet

[*] Prof. Dr. Th. Kruck, Dipl.-Chem. G. Sylvester und cand. chem. I.-P. Kunau
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln 41, Haendekampstraße 2

wurde^[5], ausgeschlossen werden kann. Die Kopplungskonstante ¹J_{P-F} liegt mit 1238 Hz in dem für endständige PF₃-Gruppen üblichen Bereich.

Das Massenspektrum (Atlas CH 4, 20 und 70 eV) liefert den sicheren Beweis für das Vorliegen einer Ir—Ir-Bindung. Das Molekulargewicht geht aus dem Molekülsignal bei $m/e = 1088$ hervor. Der Abbau ist durch zwei Reaktionen gekennzeichnet: 1. die sukzessive Abspaltung von PF₃-Gruppen und 2. das Aufbrechen der Ir—Ir-Bindung und den weiteren PF₃-Abbau an den beiden Molekülhälften. Je höher die Anregungsenergie ist, desto mehr überwiegt der zweite Abbauweg.

Im Einklang mit dem bandenarmen IR-Spektrum und der magnetischen Äquivalenz der Fluoratome wird für (1) folgende Struktur vorgeschlagen: Das Molekül besteht aus zwei trigonalen Bipyramiden, wobei jedes Ir-Atom in der einen die zentrale und zugleich in der anderen die axiale Position einnimmt. Die magnetische Äquivalenz der F-Atome resultiert in diesem Fall aus einer Strukturisomerisierung oder virtueller Kopplung. Für unwahrscheinlich halten wir eine Struktur, bei der die Ir-Atome die Spitzen zweier quadratischer Pyramiden besetzen und so miteinander verknüpft sind, daß die Ebenen mit den PF₃-Gruppen parallel liegen.

Eingegangen am 21. Juni 1971 [Z 459]

[1] Trifluorophosphanmetall-Komplexe, 29. Mitteilung. – 28. Mitteilung: Th. Kruck u. H.-U. Hempel, *Angew. Chem.* 83, 437 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 408 (1971).

[2] Th. Kruck, *Angew. Chem.* 79, 27 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 53 (1967).

[3] Th. Kruck, N. Derner u. W. Lang, *Z. Naturforsch.* 21b, 1020 (1966).

[4] Th. Kruck, A. Engelmann u. W. Lang, *Chem. Ber.* 99, 2473 (1966).

[5] Th. Kruck u. G. Sylvester, noch unveröffentlicht.

Basenkatalysierte Addition von Oxazol-5-onen an aktivierte Mehrfachbindungen^[1]

Von Wolfgang Steglich, Peter Gruber, Gerhard Höfle und Wolfgang König^[*]

Die Verwendung von Oxazol-5-onen als nucleophile Reaktionspartner bei Michael-Additionen wurde bisher kaum untersucht^[2, 3]. Da Oxazol-5-on-Anionen ambifunktionell sind^[4, 5], können sie mit aktivierten Mehrfachbindungen prinzipiell an C-2, an C-4 und am exocyclischen Sauerstoff reagieren. Wie wir fanden, wird das Reaktionszentrum in erster Linie von der Art der aktivierten Mehrfachbindung bestimmt.

So lagert sich Benzoylacetylen (1) an 4-Isopropyl-2-phenyl-oxazol-5-on (2a) ausschließlich in 4-Stellung an. Mit Triäthylamin in Methylenchlorid entsteht schon bei -10°C innerhalb weniger Minuten das cis-Olefin (3a), das beim kurzen Erwärmen auf 100°C in das trans-Isomere (4a) übergeht.

Die Tendenz zur Anlagerung in 4-Stellung ist bei (1) so ausgeprägt, daß sie durch sterische und elektronische Effekte im Oxazol-5-on-Anion wenig beeinflusst wird. So liefern 4-tert.-Butyl-2-phenyl-oxazol-5-on (2b) und 4-Isopropyl-2-(p-nitrophenyl)oxazol-5-on (2c) glatt die 4-Addukte (3), die sich beim Erwärmen in (4b) bzw. (4c) um-

[*] Prof. Dr. W. Steglich, Dipl.-Chem. P. Gruber, Dr. G. Höfle und Dr. W. König^[**]
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Neue Anschrift: Farbwerke Hoechst AG, 623 Frankfurt/Main 80

lagern (Tabelle 1). Erst eine 2-Trifluormethyl-Gruppe vermag die Elektronenverteilung im Anion so zu verändern, daß (1) in 2-Stellung dirigiert wird^[6]. Setzt man 2-Tri-

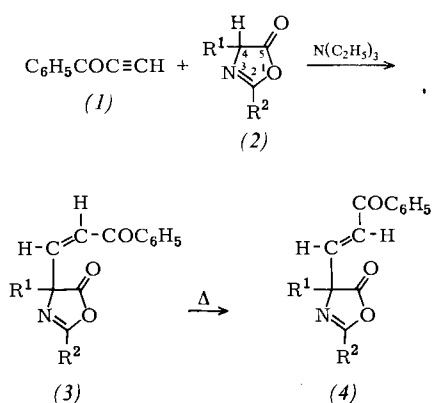
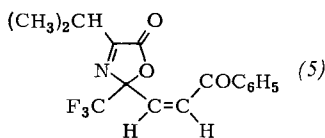


Tabelle 1. 4,4-disubstituierte Oxazol-5-one [a].

Verb.	R ¹	R ²	Ausb. (%)	Fp (°C)
(3a)	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	96	65.5
(4a)	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	75	89.5
(4b)	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	70	80
(4c)	CH(CH ₃) ₂	p-NO ₂ C ₆ H ₄	73	114

[a] Alle Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen.

fluormethyl-4-isopropyl-2H-oxazol-5-on mit (1) um, so entsteht – wiederum unter *trans*-Addition – in quantitativer Ausbeute das Pseudooxazol (5).



Zur Gruppe von Reagentien, die sich an 2,4-disubstituierte Oxazol-5-onen ausschließlich in 2-Stellung addieren, gehören Acrylnitril, Fumar- und Maleinsäureester sowie

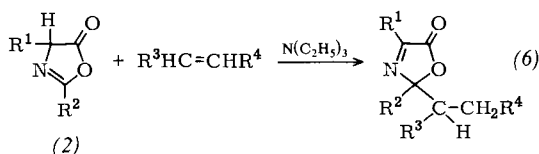


Tabelle 2. 2,2-disubstituierte Pseudooxazol-5-one [a].

Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. (%)	Fp (°C)
(6d)	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	H	CN	98	Öl [b]
(6e)	CH(CH ₃) ₂	n-C ₅ H ₁₁	H	CN	95	Öl [b]
(6f)	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	92	71
(6g)	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	CN	CN	86	121

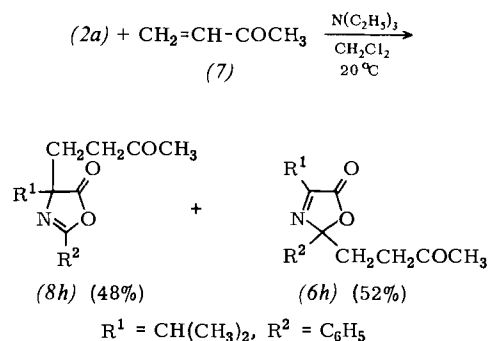
[a] Alle Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen.

[b] Spaltet bei der Destillation CO₂ ab [8].

die entsprechenden Dinitrile. Dabei entstehen in hohen Ausbeuten 2,2-disubstituierte Pseudooxazolone (6) (Tabelle 2). Sie lassen sich zur 3-C-Homologisierung von Carbonsäuren verwenden^[7].

Acetylendicarbonsäure-dimethylester, Acrolein und Methylvinylketon (7) addieren sich an Oxazol-5-onen

sowohl in 2- als auch in 4-Stellung, wobei Gemische von (6) und 4,4-disubstituierten Oxazolonen (8) resultieren^[9]. Als Beispiel sei die Reaktion von (2a) mit (7) angeführt.



Unter analogen Bedingungen liefern Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Acrolein 34 bzw. 64% der 2-Addukte (6). Das Verhältnis (6h)/(8h) ist in gewissen Grenzen durch Veränderung der Reaktionsbedingungen zu beeinflussen. Ersetzt man z. B. Triäthylamin durch Äthyl-diisopropylamin, so fällt der Anteil von (6h) auf 30%, während er mit Triäthylamin in Tetrachlorkohlenstoff unter Rückfluß auf 70% ansteigt.

Alle untersuchten 4-Isopropyl-2-phenyl-Derivate (6) und (8) können aufgrund ihrer charakteristischen NMR-Signale (in CDCl₃) leicht unterschieden werden. Die Methylprotonen ergeben bei (8) zwei nebeneinander liegende Dubletts (δ ≈ 0.93 und 1.05 ppm, J = 7 Hz), die bei (6) stark überlappen (1.28 und 1.32 ppm). Das Methin-Signal von (6) erscheint bei wesentlich tieferem Feld (3.0 ppm) als das von (8) (2.1 ppm). Schließlich bilden die Phenylprotonen von (6) ein breites Signal bei δ ≈ 7.5 ppm, das bei (8) auf zwei getrennte Multipletts bei 7.5 und 8.0 ppm (3 bzw. 2 Protonen) verteilt ist.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu 10 mmol Oxazol-5-on und 10 mmol aktiviertem Alken (Alkin) in 30 ml Methylenechlorid tropft man unter Rühren bei –10 bis 0°C 3–10 mmol mit Methylenechlorid verdünntes Triäthylamin. Bei sehr reaktiven Elektrophilen (z. B. Benzoylacetylen oder Fumarsäuredinitril) werden davon 3 mmol, bei weniger reaktiven (z. B. Fumarsäureester) bis zu 10 mmol eingesetzt. Die Reaktionszeit beträgt im ersten Fall wenige Minuten; im zweiten Fall wird noch 2–6 Std. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Man entfernt das Triäthylamin durch Ausschütteln mit eisgekühlter 0.1 N HCl, trocknet und dampft im Vakuum ein. Die Addukte fallen sehr rein an und werden gegebenenfalls aus Chloroform/Petroläther usw. umkristallisiert.

Eingegangen am 14. Juni 1971 [Z 458 a]

[1] Reaktionen von Oxazol-5-on-Anionen, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: W. Steglich u. G. Höfle, Chem. Ber. 102, 1129 (1969).

[2] A. Dzugay, I. Z. Siemion u. Z. Ojrzynski, Roczniki Chem. 40, 1329 (1966).

[3] T. Hiraoka u. Y. Kishida, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 16, 1576 (1968).

[4] W. Steglich u. G. Höfle, Chem. Ber. 102, 883 (1969).

[5] W. Steglich u. G. Höfle, Chem. Ber. 102, 1129 (1969).

[6] W. Steglich u. G. Höfle, Chem. Ber. 102, 899 (1969).

[7] W. Steglich u. P. Gruber, Angew. Chem. 83, 727 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 9 (1971).

[8] P. Gruber, Dissertation, in Vorbereitung.

[9] Bei 2-Trifluormethyl-2H-oxazol-5-onen tritt ausschließlich Addition in 2-Stellung ein.