

Abnahme der Energie dieses  $\pi$ -MOs im Phosphorin. Die Energie des nächsttieferen  $\pi$ -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  $3_{\text{pr}} 2_{\text{pr}}$ -Konjugation zwischen dem Heteroatom und den benachbarten C-Atomen im Phosphorin, verglichen mit der entsprechenden  $2_{\text{pr}} 2_{\text{pr}}$ -Konjugation im Pyridin. Eine mögliche konjugative Abnahme der Energie dieses MOs durch Beimischen des  $3d_{\text{v}}$ -AOs am P-Atom wird hierdurch überkompensiert.

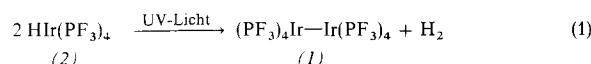
Eingegangen am 1. März 1971, ergänzt am 1. Juni 1971 [Z 453]

## Synthese von Oktakis(trifluorophosphoran)diiridium<sup>[1]</sup>

Von Thomas Kruck, Gerd Sylvester und Inge-Petra Kunau<sup>[\*]</sup>

Einkernige Metall(0)-trifluorphosphoran-Komplexe  $M(PF_3)_n$  sind in den letzten Jahren von Chrom, Eisen, Nickel und ihren sämtlichen Homologen synthetisiert worden<sup>[2]</sup>. 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<sup>[3, 4]</sup>. 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 Trifluorphosphoranierung von Metallsalzen bereits bei Anwesenheit geringer Spuren wasserstoffhaltiger Substanzen bilden.

Es gelang uns jetzt erstmals, den gemäß der Edelgasregel zu erwartenden, diamagnetischen und demnach zweierkernigen Trifluorophosphoran-Komplex von Iridium(0) durch Wasserstoff-Abspaltung aus dem Tetrakis(trifluorophosphoran)iridiumhydrid (2) darzustellen und zu charakterisieren. Oktakis(trifluorophosphoran)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<sup>-3</sup> 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<sup>-1</sup>, die im für endständige PF<sub>3</sub>-Gruppen charakteristischen Bereich der P—F-Valenzfrequenzen liegen. Sie sind, wie erwartet, gegenüber denen von (2) kurzwellig verschoben.

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (KIS-2, 84.7 MHz, gelöst in Äther bei 25°C) tritt nur ein Dublett bei  $\delta = 5.85$  ppm (Standard:  $\text{Cl}_3\text{CF}$  extern) auf. Auch bei hoher Verstärkung zeigen sich keine weiteren Signale, so daß das Vorliegen einer  $\text{PF}_2$ -Brücke, wie sie bei der analogen Photolyse von  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$  zum  $(\text{PF}_3)_3\text{Co}(\text{PF}_2)(\text{H})\text{Co}(\text{PF}_3)_3$  beobachtet

wurde<sup>[5]</sup>, ausgeschlossen werden kann. Die Kopplungskonstante  $^1J_{p-F}$  liegt mit 1238 Hz in dem für endständige  $PF_3$ -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  $\text{PF}_3^-$ -Gruppen und 2. das Aufbrechen der Ir—Ir-Bindung und den weiteren  $\text{PF}_3^-$ -Abbau an den beiden Molekühlhälfsten. 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  $\text{PF}_3$ -Gruppen parallel liegen.

Eingegangen am 21. Juni 1971 [Z 459]

- [1] Trifluorophosphoranmetall-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<sup>[11]</sup>

Von Wolfgang Steglich, Peter Gruber, Gerhard Höfle  
und Wolfgang König<sup>[1]</sup>

Die Verwendung von Oxazol-5-onen als nucleophile Reaktionspartner bei Michael-Additionen wurde bisher kaum untersucht<sup>[2, 3]</sup>. Da Oxazolon-Anionen ambifunktionell sind<sup>[4, 5]</sup>, 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 Methylenechlorid entsteht schon bei  $-10^{\circ}\text{C}$  innerhalb weniger Minuten das *cis*-Olefin (3a), das beim kurzen Erwärmen auf  $100^{\circ}\text{C}$  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 Oxazolon-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<sup>(1)</sup>  
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

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