

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  $3d_{\text{xz}}$ -AOs am P-Atom wird hierdurch überkompensiert.

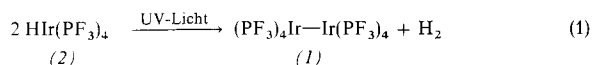
Eingegangen am 1. März 1971, ergänzt am 1. Juni 1971 [Z 453]

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

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

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

Es gelang uns jetzt erstmals, den gemäß der Edelgasregel zu erwartenden, diamagnetischen und demnach zweiker-nigen 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<sup>-3</sup> Torr sublimieren. Sie lösen sich in allen gebräuchlichen organischen Solventen 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 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  $\text{PF}_3$ -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<sup>[1]</sup>

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

Die Verwendung von Oxazol-5-onen als nucleophile Reaktionspartner bei Michael-Additionen wurde bisher kaum untersucht<sup>[2,3]</sup>. Da Oxazol-5-onen 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 Methylenchlorid 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 Oxazol-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. Th. Kruck, Dipl.-Chem. G. Sylvester und  
cand. chem. I.-P. Kunau  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
5 Köln 41, Haedenkampstraße 2

[\*] Prof. Dr. W. Steglich, Dipl.-Chem. P. Gruber, Dr. G. Höfle  
und Dr. W. König<sup>(\*)</sup>  
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

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