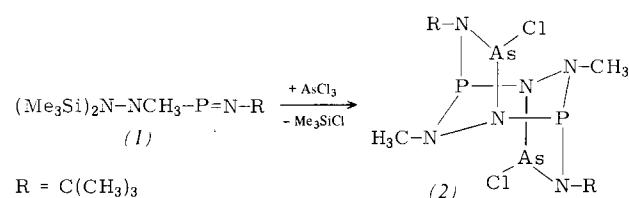


Synthese und Struktur eines Hexaaza-diphospha-diarsa-tricyclodecans

Von Otto J. Scherer, Walter Gläsel, Gottfried Huttner, Albin Frank und Peter Friedrich^[*]

Für die weitverbreitete Substanzklasse der zehngliedrigen Heterocyclen P_4X_6 mit X beispielsweise = O, NR oder CH_2 wurden bisher ausschließlich Strukturen vom Adamantan-Typ nachgewiesen oder vorgeschlagen. Wir berichten hier über den ersten Fall einer Struktur vom Tricyclodecan-Typ (2).

Die Verbindung (2) bildet sich, wenn man das 2-Phosphat-1-tetrazen (1)^[1] mit Arsentrichlorid umsetzt:



Das Produkt^[2], das durch Sublimation – besser durch Umkristallisation aus C₆H₆ oder CCl₄ – gereinigt werden kann, zersetzt sich langsam ab 110°C. Die Verbindung ist in CH₂Cl₂ und CHCl₃ in der Kälte, in Benzol, *n*-Hexan und CCl₄^[3] in der Wärme gut löslich. Im Massenspektrum ist bei 70 und bei 17 eV als größtes Fragment nur das halbe Molekül auffindbar [17 eV: m/e = 255 (4 % M/2⁺), 220 (100 % M/2⁺ – Cl)]. Ebullioskopisch (Benzol) wird die relative Molekülmasse 519 gefunden.

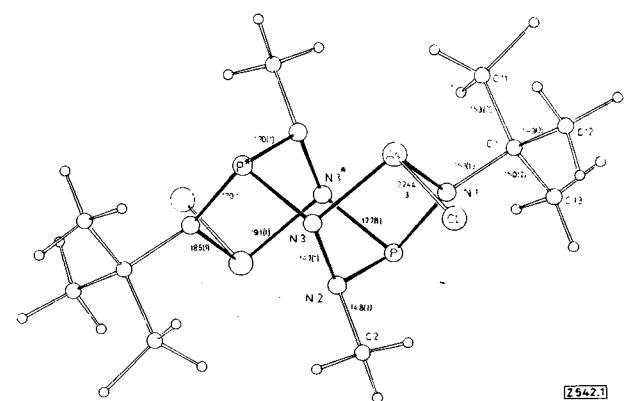


Abb. 1. Struktur von (2).

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis einer Röntgen-Strukturanalyse^[4]. In (2) liegt ein inversionssymmetrischer zehngliedriger Polycyclus (C_i -Symmetrie) vor [N3* und P* (Abb. 1) gehen aus N3 und P durch Inversion hervor], den man sich aus zwei gleichen fünfgliedrigen Ringen As—N1—P—N2—N3 aufgebaut denken kann. Die Atome As, N1, P und N3 liegen innerhalb 7 pm in einer Ebene, die mit der Ebene N3, N2, P einen Winkel von 41° bildet. Die P—N-Bindungen innerhalb der Fünfringe sind mit 170 pm kürzer als die Bindung P—N3*, die beide Ringe verknüpft. N—N-, N—As- und As—Cl-Bindungen zeigen die Längen normaler Einfachbindungen^[5].

Arbeitsvorschrift:

Zu 9.0 g (30.9 mmol) (1) in 20 ml Ether werden bei Eiskühlung 5.9 g (32.5 mmol) AsCl_3 in 10 ml Ether getropft. Man

röhrt 1/2 h bei Raumtemperatur und evakuiert so lange im Wasserstrahlvakuum, bis die zähe Flüssigkeit fest wird, nimmt mit 15 ml Ether auf, röhrt 10 h, zentrifugiert und entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum. Der Rückstand wird in 5 ml siedendem Benzol gelöst. Nach ca. 1 h bilden sich Kristalle. Der bei 12 Torr getrocknete Zentrifugier-Rückstand wird aus 10 ml Benzol umkristallisiert. Die vereinigten Kristalle (3.27 g, 41%) werden aus heißem Benzol umkristallisiert und mit eiskaltem CCl_4 gewaschen. Ausbeute 1.95 g (25%).

Eingegangen am 13. August 1976 [Z 542]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60385-03-7 / (2): 60385-04-8 / AsCl₃: 7784-34-1

- [1] Darstellung vgl. O. J. Scherer u. W. Gläbel, Angew. Chem. 87, 667 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 629 (1975).

[2] ^{31}P -NMR (20proz. Lösung in CHCl_3 , 85 % H_3PO_4 ext.): $\delta = -158.2$ ppm.
 ^1H -NMR (10proz. Lösung in C_6H_6 , TMS int.): $\delta \text{CH}_3\text{C} = -1.48$ (s),
 $\delta \text{CH}_3\text{N} = -2.68$ ppm (d), $J_{\text{PH}} = 16.2$ Hz.

[3] Offenbar ist der Phosphor in (2) derart abgeschirmt, daß sogar mit warmem CCl_4 -im Gegensatz zu den meisten Tris(amino)phosphanen bereits bei Raumtemperatur stürmisch ablaufenden Oxidation keine Reaktion eintritt.

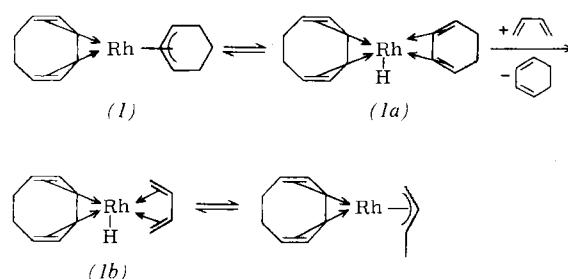
[4] Diffraktometer SYNTEX-P 21, Graphit-Monochromator, Mo-K α , $\lambda = 71.069$ pm. – $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{As}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2$ (2), monoklin, Raumgruppe P 2 $_1$ /c, $a = 942(1)$, $b = 703(1)$, $c = 1631(1)$ pm, $\beta = 113.47^\circ$, $Z = 2$. 737 unabhängige Beugungsintensitäten ($I \geq 3.1 \sigma$) im Bereich $3 \leq 2\theta \leq 40^\circ$, Lösung konventionell, $R_1 = 0.051$. – Strukturlösungsgerät SYNTEX-XTL. – Lageparameter (Atom/x: a/y: b/z: c): As(0.1470(1)/0.2149(2)/0.0310(1) – P/0.1331(4)/0.6164(9)/–0.0271(2) – Cl/0.3782(4)/0.1713(5)/0.1438(2) – N(1)(0.202(1)/0.396(1)/–0.0338(6) – N(2)(0.1313(9)/0.591(1)/0.0766(5) – N(3)(0.070(1)/0.406(1)/0.0852(5) – C(1)(0.242(1)/0.332(2)/–0.1117(7) – C(11)(0.088(2)/0.269(3)/–0.1896(9) – C(12)(0.354(2)/0.172(2)/–0.0811(9) – C(13)(0.308(2)/0.500(3)/–0.1421(9) – C(2)(0.272(1)/0.645(2)/0.1559(8)).

[5] J. Weiss u. W. Eisenhardt, Z. Naturforsch. 22b, 454 (1967); R. Ullmann u. H. Nöth, Chem. Ber. 109, 2581 (1976); zit. Lit.

Cyclohexenyl(1,5-cyclooctadien)iridium – η-Dien-hydrid- oder Enyl-Struktur^[**]

Von Jörn Müller, Walter Holzinger und Helmut Menig^[*]

Der Übergang eines Wasserstoffatoms von einem η -Enyl- oder η -Dienyl-Liganden auf das Zentralmetall sollte bei zahlreichen Reaktionen von π -Komplexen mit Olefinen eine Rolle spielen, z. B. bei Ligandenaustausch-Prozessen, die Teilschritte katalytischer Isomerisierungen und Oligomerisierungen von Alkenen und Dienen sind. So lässt sich etwa der Ligandenaustausch^[1] bei der Umsetzung von Cyclohexenyl(1,5-cyclooctadien)rhodium (*1*)^[2] mit Butadien am einfachsten durch die Bildung von Hydridzwischenstufen [*(1a)*, *(1b)*] deuten.



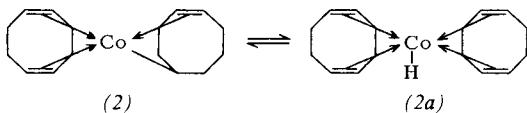
Ebenso legt das Verhalten von 1,5-Cyclooctadien(4-5- η -cyclooctenyl)cobalt (2) ein Gleichgewicht mit einer Hydridform (2a) nahe^[3].

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. W. Gläbel
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

Doz. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. A. Frank, Dipl.-Chem. P. Friedrich
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[*] Prof. Dr. J. Müller, Dipl.-Chem. W. Holzinger, Dipl.-Chem. H. Menig
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

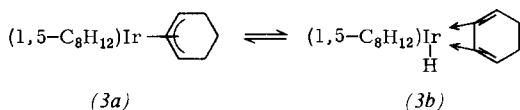
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Bisher gibt es jedoch für Gleichgewichte der Art $(1) \rightleftharpoons (1a)$ oder $(2) \rightleftharpoons (2a)$ keine direkten spektroskopischen Beweise.

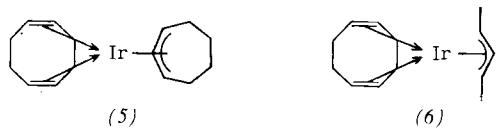
Wir synthetisierten und untersuchten jetzt die zu (1) analogen Iridiumverbindung (3). Durch Umsetzung von Di- μ -chlorobis[(1,5-cyclooctadien)iridium] (4)^[4] mit 1,3-Cyclohexadien in Ether in Gegenwart von i-C₃H₇MgBr unter UV-Bestrahlung erhielten wir (3) in Form gelbbrauner Kristalle. Die spektroskopischen Befunde beweisen, daß (3) bei Raumtemperatur mit einer Hydridform im Gleichgewicht steht und daß der Sechsring-Ligand eine fluktuierende Struktur besitzt.

Die Existenz einer Ir—H-Bindung gibt sich im IR-Spektrum (KBr) durch eine mittelstarke Absorption bei 2010 cm⁻¹, im ¹H-NMR-Spektrum ([D₈]-Toluol) durch ein breites Singulett bei $\tau = 12.6$ zu erkennen. Die Protonen des Cyclohexadien-Liganden liefern ebenfalls nur ein Singulett bei $\tau = 6.76$. Beide Singulets werden beim Erwärmen der Lösung schärfer, beim Abkühlen verbreitern sie sich und verschwinden bei ca. 280 K im Untergrund. Demnach muß ein schneller Wechsel zwischen den Formen (3a) und (3b) bestehen; das Zusammenfallen der Protonensignale des Cyclohexadien-Liganden kommt dadurch zustande, daß Hydrid-Addition und -Abstraktion jeweils zu beiden Seiten des π -Systems erfolgen kann, so daß dieses über alle sechs Ringpositionen „rotiert“. Bei Erniedrigung



der Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten von (3a). Die Temperaturabhängigkeit des ¹³C-NMR-Spektrums bestätigt diese Verhältnisse^[5].

Durch Umsetzung von (4) mit 1,3-Cycloheptadien in Gegenwart von i-C₃H₇MgBr erhaltenes Cycloheptenyl(1,5-cyclooctadien)iridium (5) verhält sich ebenso wie (3). Dagegen ergaben sich bei dem in ähnlicher Weise synthetisierten 1,5-Cyclooctadien(pentenyl)iridium (6) bisher keine Hinweise auf eine Hydridform.



Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten müssen unter Stickstoff oder Argon durchgeführt werden. Zu einer Suspension von 1.62 g (2.41 mmol) (4) in 20 ml Ether gibt man bei -78°C 2 ml 1,3-Cyclohexadien und fügt unter Röhren eine Grignard-Lösung aus 182 mg (7.49 mmol) Mg und 0.7 ml i-C₃H₇Br in 30 ml Ether zu. Man läßt langsam auf 20°C aufwärmen und bestrahlt 5 h mit UV-Licht (Hg-Hochdruckbrenner Q 81, Heraeus, Hanau). Danach werden Solvens und überschüssiges Dien abgezogen, der Rückstand wird mit 150 ml Hexan eluiert und die Lösung nach Einengen an Al₂O₃ (5 % H₂O) in einer 50 cm langen und 1.5 cm weiten Säule mit Hexan chromatographiert. Aus dem gelbbrauen Eluat kristallisiert bei -78°C analysenreines (3). Ausbeute 1.09 g (2.86 mmol; 59 %), Fp=68 bis 69°C.

Eingegangen am 20. August 1976 [Z 543]

CAS-Registry-Nummern:

(3a): 60410-67-5 / (3b): 60410-68-6 / (4): 12112-67-3 /
(5): 60410-69-7 / (6): 60410-70-0.

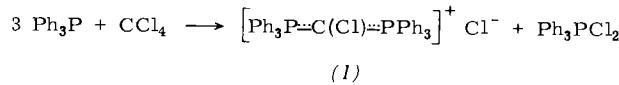
- [1] H.-O. Stühler, Dissertation, Technische Universität München 1976.
- [2] J. Müller, H.-O. Stühler u. W. Goll, Chem. Ber. 108, 1074 (1975).
- [3] H. Bönnemann, Angew. Chem. 85, 1024 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 964 (1973).
- [4] G. Winkhaus u. H. Singer, Chem. Ber. 99, 3602 (1966).
- [5] J. Müller, H.-O. Stühler, G. Huttner u. K. Scherzer, Chem. Ber. 109, 1211 (1976).

Vereinfachte Synthese von Bis(triphenylphosphoranylidemethan)

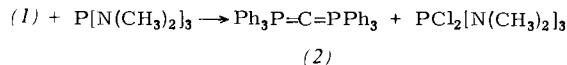
Von Rolf Appel, Fritz Knoll, Heinrich Schöler und Horst-Dieter Wihler^[*]

Hexaorganycarbodiphosphorane des Typs R₃P=C=PR₃ sind sehr reaktionsfähige Verbindungen^[1-3], die aufgrund ihres ausgeprägten Ylidcharakters begierig Protonen und Halogen abstrahieren^[4]. Ihrer verbreiteten Anwendung steht bisher die umständliche Synthese entgegen.

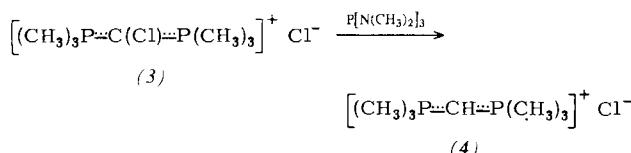
Einen bequemen Zugang zum Bis(triphenylphosphoranylidemethan) (2) eröffnet die kürzlich von uns aufgeklärte Reaktion zwischen Triphenylphosphan und Tetrachlormethan in polaren Lösungsmitteln^[5]. Dabei entstehen quantitativ [Chlor(trimphenylphosphoranylidemethan)]trimphenylphosphonium-chlorid (1) und Dichlortriphenylphosphoran.



Wir fanden jetzt, daß sich (1) mit Tris(dimethylamino)phosphan leicht zu (2) dechlorieren läßt.



Versuche, das besonders reaktive Hexamethylcarbodiphosphoran^[3a] analog durch Dechlorierung des nunmehr ebenfalls leicht aus Trimethylphosphan und CCl₄ zugänglichen [Chlor(trimethylphosphoranylidemethan)]trimethylphosphonium-chlorids (3) zu gewinnen^[6], hatten nicht den erhofften Erfolg. Die Dechlorierung von (3) findet zwar statt, das Bis(trimethylphosphoranylidemethan) erweist sich jedoch als eine extrem starke Basen^[3a], die vermutlich vom Dichlortris(dimethylamino)phosphan Chlorwasserstoff abstrahiert, so daß nur [Trimethylphosphoranylidemethan]trimethylphosphonium-chlorid (4) gefunden wird.



Arbeitsvorschrift:

Die Umsetzung wird in einem 250-ml-Kolben mit seitlichem Hahn und aufgesetzter Umkehrfritte vorgenommen, der zuvor ausgeheizt und mit Argon gespült wurde. 40.0 g (0.066 mol) (1) und 10.8 g (0.066 mol) Tris(dimethylamino)phosphan werden in 150 ml Benzol gerührt. (1) löst sich nur wenig, die Suspension färbt sich langsam gelb. Nach 24 h wird die Mischung möglichst rasch (vorgeheiztes Ölbad) zum Sieden gebracht und sofort durch die Umkehrfritte filtriert. Beim Abkühlen kristallisiert (2) aus dem bereits trüb durchgelaufenen

[*] Prof. Dr. R. Appel, Dr. F. Knoll, Dipl.-Chem. H. F. Schöler, Dipl.-Chem. H.-D. Wihler
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn