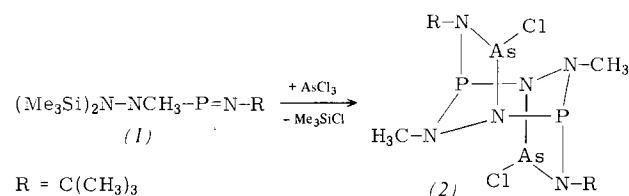


Synthese und Struktur eines Hexaaza-diphospho-diarsa-tricyclodecans

Von Otto J. Scherer, Walter Gläbel, 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-Phospho-1-tetrazen (1)^[1] mit Arsencitchlorid umsetzt:



Das Produkt^[2], das durch Sublimation – besser durch Umkristallisation aus C_6H_6 oder CCl_4 – gereinigt werden kann, zerstetzt sich langsam ab $110^\circ C$. Die Verbindung ist in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ in der Kälte, in Benzol, n -Hexan und CCl_4 ^[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 % $M/2^+ - Cl$)]. Ebulloskopisch (Benzol) wird die relative Molekülmasse 519 gefunden.

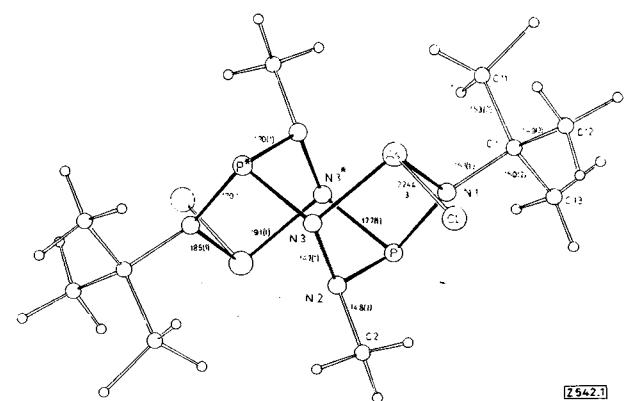


Abb. 1. Struktur von (2).

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis einer Röntgen-Strukturanalyse^[4]. In (2) liegt ein inversionssymmetrischer zehngliedriger Polycyclus (C_{10} -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:

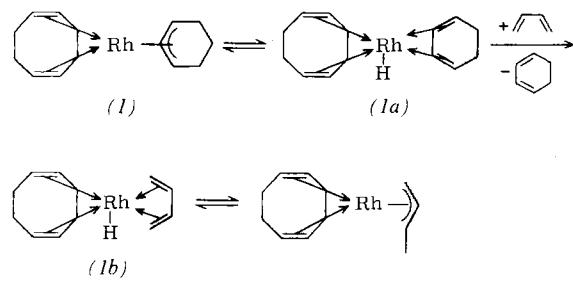
(1): 60385-03-7 / (2): 60385-04-8 / $AsCl_3$: 7784-34-1.

- [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.): $\delta CH_3C = -1.48$ (s), $\delta CH_3N = -2.68$ ppm (d), $^3J_{PH} = 16.2$ 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-P21, Graphit-Monochromator, Mo-K α , $\lambda = 0.071069$ pm. $C_{10}H_{24}As_2Cl_2N_6P_2$ (2), monoklin, Raumgruppe $P\bar{2}_1/c$, $a = 942(1)$, $b = 703(1)$, $c = 1631(1)$ 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(4) – 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. Eisenhuth, 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

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