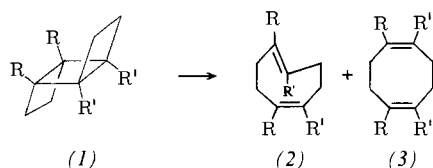


hier über thermische Valenzisomerisierungen, die eine ergiebige Synthese der *cis,trans*-1,5-Cyclooctadiene (2) ermöglichen, welche entweder in Substanz isoliert oder, wenn dies aufgrund zu hoher Reaktivität nicht möglich ist, mit Dienen abgefangen werden können.

Die in der Bicyclo[2.2.0]hexan-Reihe bekannte Inversion eines C-Atoms bei thermischer Spaltung zu 1,5-Hexadienen ist auf Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octane übertragbar^[5, 6]. Der Syntheseweg zu den gespannten *trans*-Cycloalkenen kann daher als Valenzisomerisierung (1)→(2) konzipiert werden.

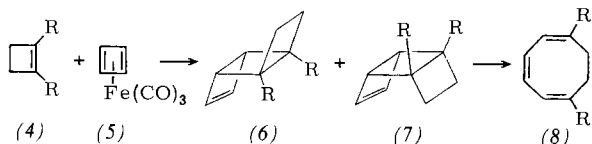


(a), R = COOCH₃, R' = H;

(b), R = CN, R' = H;

(c), R = R' = COOCH₃

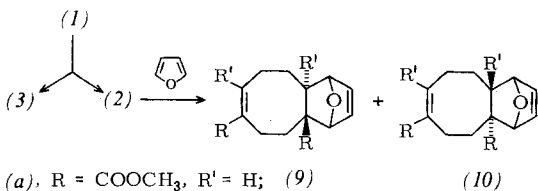
Setzt man den Cyclobutendicarbonsäure-diester (4a) mit dem Cyclobutadien-carbonylisenkomplex (5) bei 0°C um, so fallen die beiden Stereoisomere (6a) (Fp=47–48°C) und (7a) im Verhältnis 10:1 an.



(a), R = COOCH₃

(b), R = CN

Thermisch bilden beide Isomere, (7a) etwas schneller als (6a), das Cyclooctatrienderivat (8)^[7] (Fp=68–69°C). Hydrierung von (6a) (Pd/C, CH₃OH) ergibt (1a) (Fp=42–44°C). Erhitzen von (1a) auf 75°C in inerten Lösungsmitteln liefert als isolierbares Monomer nur (3a) (Fp=77–78°C). Verwendet man jedoch als Medium ein Gemisch aus CHCl₃/Furan, so wird nach chromatographischer Trennung neben (3a) auch ein Addukt (9a) oder (10a) (Fp=78–80°C) von (2a) an Furan erhalten. (3a) cycloaddiert unter diesen Bedingungen nicht.



(a), R = COOCH₃, R' = H; (9)

(b), R = CN, R' = H

Das Dinitril (4b) addiert sich ebenfalls an den Cyclobutadienkomplex (5) unter Bildung der vergleichsweise recht thermolabilen Tricyclen (6b) und (7b) im Verhältnis 4:1. Die Isomerisierung zu (8b) (Fp=140–142°C) findet nennenswert schon bei 25°C statt. Hydrierung von (6b) (Pd/C, CH₃OH, 0°C) führt zu (1b), das aufgrund der hohen Reaktivität und Labilität von (2b) direkt mit Furan (50°C, 1 h) umgesetzt wird. Im Gegensatz zu (1a) wird aus (1b) neben (3b) (Fp=125–126°C) mit dem intermediären (2b) ein Stereoisomerenpaar, (9b) und (10b), erhalten (Fp=166–168°C bzw. 154–156°C).

Die Instabilität der disubstituierten *cis,trans*-Cyclooctadiene (2a) und (2b) resultiert aus dem gleichsinnig

reaktivitätserhöhenden Einfluß von Ring- oder Torsionsspannung und elektronenziehenden Substituenten. Mit zunehmender Zahl und Größe der Substituenten ist aber zu erwarten, daß die Reaktivität bei Cycloadditionen abnimmt und die konfigurative Stabilität zunimmt. Dies wird tatsächlich beim vergleichsweise stabilen Tetracarbonsäureester (2c) beobachtet.

(1c)^[7] isomerisiert bei 105°C zu einem an Kieselgel chromatographisch trennbaren 2:1-Gemisch von (2c) und (3c). Das ¹³C-NMR-Spektrum von (2c) zeigt im Bereich –20°C bis +90°C eine deutliche Temperaturabhängigkeit aufgrund konformativer Beweglichkeit, die jedoch bei –20°C schon eingefroren ist [¹³C-NMR von (2c) (TMS, CD₃NO₂): (+90°C) 31.2, 36.1 (CH₂), 52.5, 52.6 (OCH₃), 140.4, 149.5 (C=C), 169.7, 170.2 (C=O); (–20°C) 25.3, 35.8, 35.9, 36.9 (CH₂), 52.9, 53.0, 53.1, 53.3 (OCH₃), 134.5, 145.5, 149.1, 150.8 (C=C), 168.0, 169.7, 170.1, 172.7 (C=O)].

Von (2c) kann beim Erhitzen auf 105°C in Furan kein Diels-Alder-Addukt erhalten werden, vermutlich aufgrund zu großer sterischer Hinderung. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Thermolyse von (1) und (6) dürfte analog den Verhältnissen bei Tetracyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{7,10}]decanen^[8] die Spaltung der inneren, substituierten Vierringbindung sein. Dies wird durch die kinetischen Parameter, unter Berücksichtigung der Referenzverbindung Dimethyl-bicyclo[2.2.0]hexan-1,4-dicarboxylat (11), belegt [E_a (kcal/mol), log A, Lösungsmittel: (1a) 25.5, 12.6, CDCl₃; (1c) 26.5, 12.2, C₆D₅Cl; (6a) 24.1, 11.5, CCl₄; (11) 25.5, 12.1, C₄Cl₆; 24.6, 11.7, C₆D₅CD₃; 24.6, 11.7, C₆D₅NO₂].

Eingegangen am 21. März 1977 [Z 701]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 62301-96-6 / (1b): 62301-97-7 / (1c): 62357-28-2 / (2a): 62301-98-8 / (2b): 62301-99-9 / (2c): 62302-00-5 / (3a): 62301-98-8 / (3b): 62302-01-6 / (3c): 34271-69-7 / (4a): 1128-10-5 / (4b): 3716-97-0 / (5): 12078-17-0 / (6a): 62302-02-7 / (6b): 62302-03-8 / (7a): 62357-29-3 / (7b): 62357-30-6 / (8a): 62302-04-9 / (8b): 62302-05-0 / (9a): 62302-06-1 / (9b): 62302-07-2 / (10a): 62357-31-7 / (10b): 62357-32-8 / Furan: 110-00-9.

- [1] R. B. Turner, W. R. Meador, J. Am. Chem. Soc. 79, 4133 (1957).
- [2] K. Ziegler, H. Sauer, L. Bruns, H. Froitzheim-Kühlhorn, J. Schneider, Justus Liebigs Ann. Chem. 589, 122 (1954); K. T. Burgoine, S. G. Davies, M. J. Peagram, G. H. Whitham, J. Chem. Soc. Perkin I, 1974, 2629.
- [3] C. Batich, O. Ermer, E. Heilbronner, J. R. Wisemann, Angew. Chem. 85, 302 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 302 (1973); A. C. Cope, C. F. Howell, J. Bowers, R. C. Lord, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 89, 4024 (1967).
- [4] Siehe z.B. M. Jones, P. Temple, E. J. Thomas, G. Whitham, J. Chem. Soc. Perkin I, 1974, 433.
- [5] D. Belluš, H.-C. Mez, G. Rihs, H. Sauter, J. Am. Chem. Soc. 96, 5007 (1974).
- [6] H.-D. Martin, E. Eisenmann, Tetrahedron Lett. 1975, 661.
- [7] E. Vogel, O. Roos, K. H. Disch, Justus Liebigs Ann. Chem. 653, 55 (1962).
- [8] H.-D. Martin, M. Hekman, Angew. Chem. 88, 447 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 431 (1976).

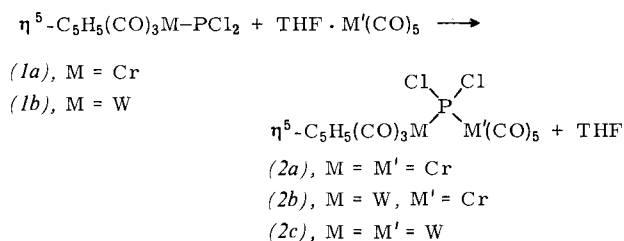
Synthese PCl₂- und PF₂-verbrückter Zweikernkomplexe^[1]

Von Wolfgang Malisch und Peter Panster^[*]

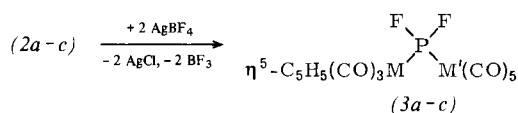
Kürzlich haben wir Übergangsmetall-dichlorphosphane vom Typ (1) synthetisiert und aus der leichten Oxidierbarkeit dieser Spezies auf eine hohe Ladungsdichte am dreibindigen Phosphor geschlossen^[1]. Eine weitere Konsequenz dieser elek-

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Malisch, Dr. P. Panster
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

tronischen Verhältnisse (Übergangsmetall-Substituent als Donor) zeigte sich jetzt in der ausgeprägten Bereitschaft zur Addition an 6A-Metallpentacarbonyl-einheiten. Mit solchen als Tetrahydrofuran-Solvate vorliegenden Reaktionspartnern entstehen bei Raumtemperatur – unseres Wissens die ersten – Homo- oder Hetero-Zweikernkomplexe mit chlor-substituiertem Brückenphosphor.

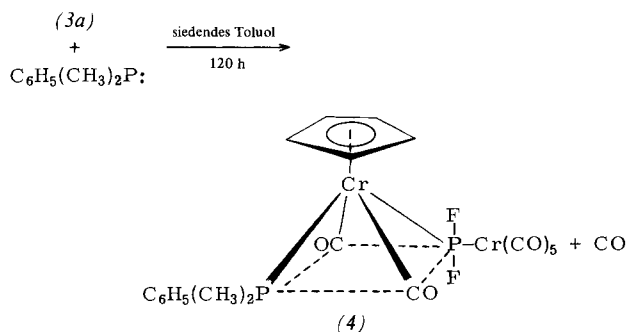


Die farbigen Verbindungen (2a–c) sind in Lösung unter N₂ unbegrenzt haltbar, in fester Form an Luft kurzzeitig stabil und zersetzen sich erst am Schmelzpunkt unter M(CO)₆-Entwicklung. Danach erfahren die funktionellen Metallphosphane bei der koordinativen Beanspruchung ihres freien P-Elektronenpaars eine beträchtliche induktive, möglicherweise auch mesomere (d_M→d_P)π-Verstärkung der zentralen Bindungseinheit^[2], so daß die für den freien Zustand charakteristische Metallhalogenid-Eliminierung völlig unterbunden wird^[1]. Ein weiterer Effekt, die gesteigerte Elektrophilie des 5B-Elementatoms, folgt aus der hohen Austausch-tendenz des fixierten Phosphans in nucleophilen Substitutionsreaktionen. Sie bildet die Voraussetzung für einen kontrollierten Chlor/Fluor-Ersatz, der ungeachtet der Natur der metallischen Zentren mit AgBF₄ gelingt^[13].



Somit eröffnet sich ein übersichtlicher und verallgemeinerungsfähiger Weg zu den bisher nur vereinzelt bekannt gewordenen PF₂-Brückenkomplexen^[4].

Die leicht kristallisierenden Zweikernverbindungen (3a–c) unterscheiden sich von den Chlorhomologen durch geringere Löslichkeit. Ihr Cp(CO)₃M–PF₂-Ligand läßt sich weder thermisch freisetzen^[5] noch durch Einwirkung stark basischer Phosphane, die ausschließlich das Cp(CO)₃M-Fragment unter trans-Substitution attackieren.



Die Konstitution von (4) sowie der anderen Brückenkomplexe folgt aus den spektroskopischen Befunden (vgl. Tabelle 1). Speziell im Falle von (3c) ist über die ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Analyse des Heterospinsystems ¹⁸³W¹-³¹P¹⁹F₂-¹⁸³W² – hierbei sind alle theoretisch zu erwartenden Kopplungen nachweisbar – eine Charakterisierung des gesamten zentralen Bindungs-

systems möglich. Aus den ³¹P-Resonanzen errechnen sich für das neuartige Ligandsystem η⁵-C₅H₅(CO)₃M–PCl₂ ausnahmslos positive Koordinationsverschiebungen [Δ(δP_{Komplex}–δP_{Ligand}^[11]): 33 ppm (Cr), 75 bzw. 163 ppm (W)]; den frei noch unbekannten Fluoranaloga dürften entsprechend den *abnormen* Tieffeldverschiebungen von (3a) und (4) hingegen negative Δδ-Werte zukommen^[6]. Der Wechsel Cl/F ist ohne größere Auswirkung auf die Lage der M(CO)₅-Valenzschwingungsbanden, was auf ein praktisch identisches σ-Donor/π-Acceptorverhältnis der beiden Metall-dihalogenphosphane hinweist^[7]. Die Frequenzen sprechen ebenso wie der Betrag von ¹J[³¹P¹⁸³W(CO)₅]^[8] für den auch chemisch feststellbaren, stark elektropositiven Charakter der Übergangsmetallgruppierung.

Tabelle 1. Charakteristische Daten der μ-Phosphido-Komplexe (2), (3) und (4) [a].

	Fp [°C] [b]	δC ₅ H ₅ (d) ³ J(¹ H ³¹ P)	NMR[c] δ ³¹ P ¹ J(³¹ P ¹⁹ F) ¹ J(³¹ P ¹⁸³ W)	δ ¹⁹ F ² J(¹⁹ F ¹⁸³ W)
(2a)	147–149 goldgelb	4.13 1.1	388.0	
(2b)	> 163 gelb	4.68 0.5	287.2 108	
(2c) [d]	176–178 ockergelb	4.65 <0.5	198.6 J ₁ : 111; J ₂ : 264	
(3a)	123–124 lindgrün	4.05 0.7	461.4 (t) 1121	8.8 (d)
(3b)	138–139 goldgelb	4.51 0.5	403.3 (t) 1069	15.9 (d) 14.0
(3c) [d]	143–144 gelb	4.58 0.6	342.7 (t) 1050	21.2 (d)
(4) [e]	156–158 gelbgrün	4.22 (m) <0.5	484.4 (dt) 1090	J ₁ : 14.8; J ₂ : 13.2 11.4 (dd)

[a] Analytische Daten in Übereinstimmung mit der angegebenen Formel.
[b] (Zers.); geschlossene Kapillare, Cu-Block.

[c] Chemische Verschiebungen [ppm] zu niedrigerem (¹H, ³¹P) bzw. höherem Feld (¹⁹F) rel. TMS int., H₃PO₄ ext. bzw. CFCl₃ ext.; Kopplungskonstanten in Hz. Lösungsmittel: C₆D₆ (¹H), THF (¹⁹F, ³¹P).

[d] η-C₅H₅(CO)₃W¹–PX₂–W²(CO)₅.

[e] NMR-Parameter von C₆H₅(CH₃)₂P in (4): δ¹H: C₆H₅ – 7.07 (m), CH₃ – 1.27 (d), ²J(¹H³¹P) 9 Hz; δ³¹P: –50.7, ³J(³¹P¹⁹F) 6 Hz, ²J(³¹P³¹P) 42 Hz.

Arbeitsvorschrift

(2c): Zu aus 0.93 g (2.64 mmol) W(CO)₆ in 70 ml Tetrahydrofuran photochemisch erzeugtem THF·W(CO)₅-Komplex gibt man eine Lösung von 1.13 g (2.60 mmol) C₅H₅(CO)₃WPCl₂^[11] in 20 ml THF. Nach 2 d Rühren wird das Filtrat der Reaktionslösung im Vakuum eingedampft, unverbrauchtes W(CO)₆ absublimiert und der dunkle Rückstand mit Cyclohexan heiß extrahiert. Beim Erkalten kristallisieren 0.94 g (48 %) (2c).

(3c): Zu 1.58 g (2.08 mmol) (2c) in 60 ml Benzol werden innerhalb 1 h unter Rühren portionsweise 0.83 g (4.26 mmol) AgBF₄ gegeben (T = 50°C). Nach Beendigung der BF₃- und AgCl-Bildung wird heiß von Schwerlöslichem abgefrittet, das Solvens im Vakuum abgezogen und das Rohprodukt aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausbeute: 0.91 g (60.2 %) (3c).

Eingegangen am 21. März 1977 [Z 702]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 60803-47-6 / (1b): 60803-49-8 / (2a): 62319-80-6 / (2b): 62319-79-3 / (2c): 62319-78-2 / (3a): 62319-77-1 / (3b): 62319-76-0 / (3c): 62319-75-9 / (4): 62319-74-8 / THF·Cr(CO)₅: 15038-41-2 / THF·W(CO)₅: 36477-75-5 / W(CO)₆: 14040-11-0.

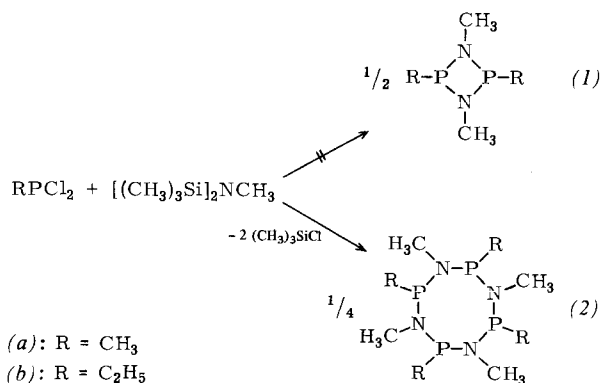
[1] Übergangsmetall-substituierte 5B-Elementsysteme, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

- 16. Mitteilung: W. Malisch, R. Alsmann, Angew. Chem. 88, 809 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 769 (1976).
- [2] M. J. Barrow, G. A. Sim, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 291.
- [3] AgBF₄ reagiert mit den freien Phosphanen erst bei stark erhöhten Temperaturen. Hierbei lassen sich nur Zersetzungsprodukte isolieren.
- [4] C. S. Kraihanzel, J. Organomet. Chem. 73, 137 (1974).
- [5] Das massenspektroskopische Abbauverhalten von (3a–c) liefert ebenfalls keinen Anhaltspunkt für die Existenz dieser Phosphane.
- [6] Die gleichen Verhältnisse finden sich für die metallfreien Liganden PCl₃ und PF₃, vgl. E. Moser, E. O. Fischer, W. Bathelt, W. Gretner, L. Knauss, E. Louis, J. Organomet. Chem. 19, 377 (1969).
- [7] νCO [cm⁻¹], gemessen in C₆H₁₂: (2a) 2074, 2037*, 1987*, 1970*, 1956, 1949, 1935; (3a) 2074, 2033*, 2000, 1981*, 1974*, 1954, 1940 [* Absorptionen des Cp(CO)₃M–PX₂-Liganden].
- [8] E. O. Fischer, L. Knauss, R. L. Keiter, J. G. Verkade, J. Organomet. Chem. 37, C8 (1972).

(RPNCH₃)₄, Cyclotetra(λ³-phosphazane) – Synthese und Kristallstrukturanalyse

Von Werner Zeiß, Wolfgang Schwarz und Heinz Hess[*]

Beim Versuch, das bisher unbekannte permethylierte 1,3,2λ³,4λ³-Diazadiphosphetidin (1a) aus Methylchlorphosphan und Heptamethyldisilazan darzustellen, wurde nun zwar ein Produkt mit der gewünschten Zusammensetzung, aber mit der doppelten Molekülmasse (2a) in guter Ausbeute erhalten:



Völlig analog verlief die Reaktion mit Ethyldichlorphosphan zu (2b).

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt (2a) ein Signal bei –91.7 ppm, (2b) eines bei –100 ppm^[1], die beide im Bereich von Alkyldiaminophosphanen^[2] liegen. Hingegen beobachtet man bei 1,3,2λ³,4λ³-Diazadiphosphetidinen mit Methylgruppen am Phosphor und *tert*-Butylgruppen am Stickstoff bzw. vice versa ³¹P-Verschiebungen von –171.4 ppm bzw. –201.7 sowie –281.7 ppm^[3]. Die ¹H-NMR-Spektren^[1] der Verbindungen (2) sind aufgrund virtueller H-P-Kopplungen komplex. (2a) zeigt näherungsweise zwei Quintetts im Verhältnis 1:1; während die Abweichung von der Signalform und Intensitätsverteilung eines Quintetts im Fall der NCH₃-Protonen (δ=2.95) nur gering (etwa 1:3:4:3:1) ist, führt sie im Fall der PCH₃-Protonen (δ=1.41) zu einem breiten Signalberg. Das Spektrum von (2b) weist für die NCH₃-Protonen ebenfalls ein „Quintett“ (δ=2.87) und für die PC₂H₅-Protonen zwei komplexe Signalgruppen im Verhältnis 3:3:2 auf. {³¹P}-Entkopplung^[4] ergibt für (2a) zwei Singuletts, für (2b) ein

Singulett für die NCH₃-Protonen, ein Quartett für die PCH₂- (δ=1.78) und ein Triplett für die CH₃-Protonen (δ=0.97). Das ¹H-NMR-Spektrum von (2a) in 1,2-Dichlorbenzol zeigt bis 170°C keine Veränderung.

In den Massenspektren (70 eV, 25°C) findet man das Molekül-Ion nur für (2a), in beiden Fällen aber eine intensive (M–R)⁺-Linie. Der weitere Zerfall führt über die Abspaltung von (RPNCH₃)₂-Einheiten bis zum (PNCH₃)⁺-Ion (Basislinie).

Für (2a) und (2b) ist aufgrund dieser Befunde die bei Cyclo(λ³-phosphazane) unübliche Achtringstruktur wahrscheinlich. Sie wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse an (2a) bewiesen. Die Verbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe P4nc mit a=b=8.775(2), c=9.920(2) Å; Z=2. Die Struktur wurde aus 598 diffraktometrisch gemessenen unabhängigen Reflexen (davon 512 beobachtet) über Patterson- und Fourier-Synthesen abgeleitet und bis zu R=0.026 (für beobachtete Reflexe) verfeinert.

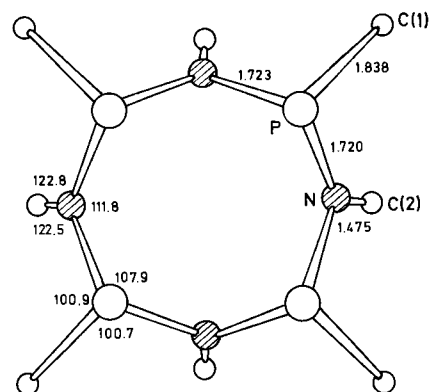


Abb. 1. Molekülstruktur von Octamethyl-cyclotetra(λ³-phosphazan) (2a); Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

Das Molekül hat innerhalb der Standardabweichung die Symmetrie 4mm (C_{4v}); der achteckrige Ring liegt somit in idealer Kronenkonfiguration vor. Die *P*-Methylgruppe nimmt die äquatoriale, das freie Elektronenpaar des Phosphors die axiale Position ein. Im Gegensatz dazu ist das freie Elektronenpaar des Stickstoffs stereochemisch kaum aktiv; die Koordination des Stickstoffs ist nahezu planar. Die Struktur ist derjenigen von (SNCH₃)₄^[5] bis auf die dort fehlenden *S*-Methylgruppen analog. Die Länge der P–N-Bindung stimmt gut mit Werten von anderen Cyclo(λ³-phosphazanen) überein^[6].

Für das Cyclophosphazan (2a) wurde somit erstmals die Achtringstruktur gesichert, und es ist der erste PN-Achtring in idealer Kronenform. Bisher war die Kronenform nur stark verzerrt bei *cis*-[Cl(C₆H₅)PN]₄ gefunden worden^[7]. Die übrigen Cyclotetra(phosphazene) nehmen die Wannen-, Sessel- oder Sattelform an.

Vor kurzem wurde über die Bildung von (2a) bei der Umsetzung von CH₃N(PCH₃Cl)₂ mit (CH₃NH)₂Si(CH₃)₂ berichtet^[8]; der Schmelzpunkt (75°C) und die extreme Hydrolyseempfindlichkeit dieses mit nur 2% Ausbeute isolierten Produktes weichen von den von uns an (2b) festgestellten Eigenschaften ab.

Arbeitsvorschrift

Zu 0.06 mol Heptamethyldisilazan gibt man unter Rühren, Kühlen mit Wasser und Gegenleiten eines N₂-Stromes 0.06 mol R₂PCl₂ und 10 ml trockenes Acetonitril. Nach Entfernen des Kühlbades setzt eine exotherme Reaktion ein, nach deren Abklingen man noch 15 min unter Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemperatur oder –30°C scheiden sich langsam (2a) bzw. (2b) analysenrein in farblosen, glitzernden Kristallen ab, die

[*] Dr. W. Zeiß
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2
Dr. W. Schwarz, Prof. Dr. H. Hess
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80