

– 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] AgBF_4 reagiert mit den freien Phosphanen erst bei stark erhöhten Temperaturen. Hierbei lassen sich nur Zersetzungspprodukte isolieren.

[4] *C. S. Krahanzel*, 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 PCl_3 und PF_3 , vgl. *E. Moser, E. O. Fischer, W. Bathelt, W. Gretner, L. Knauss, E. Louis*, J. Organomet. Chem. 19, 377 (1969).

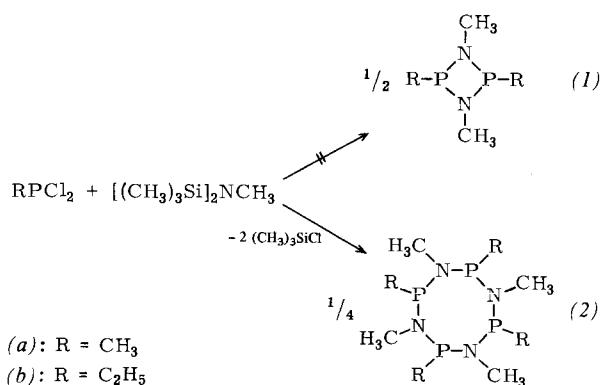
[7] νCO [cm^{-1}], gemessen in C_6H_{12} : (2a) 2074, 2037*, 1987*, 1970*, 1956, 1949, 1935; (3a) 2074, 2033*, 2000, 1981*, 1974*, 1954, 1940 [* Absorptionen des $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}=\text{PX}_2$ -Liganden].

[8] *E. O. Fischer, L. Knauss, R. L. Keiter, J. G. Verkade*, J. Organomet. Chem. 37, C8 (1972).

(RPNCH_3)₄, Cyclotetra(λ^3 -phosphazane) – Synthese und Kristallstrukturanalyse

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

Beim Versuch, das bisher unbekannte permethylierte $1,3,2\lambda^3,4\lambda^3$ -Diazadiphosphetidin (1a) aus Methyldichlorphosphan 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 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -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 $1,3,2\lambda^3,4\lambda^3$ -Diazadiphosphetidinen mit Methylgruppen am Phosphor und *tert*-Butylgruppen am Stickstoff bzw. vice versa ^{31}P -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 ($\delta=2.95$) nur gering (etwa 1:3:4:3:1) ist, führt sie im Fall der PC₂H₅-Protonen ($\delta=1.41$) zu einem breiten Signalberg. Das Spektrum von (2b) weist für die NCH₃-Protonen ebenfalls ein „Quintett“ ($\delta=2.87$) und für die PC₂H₅-Protonen zwei komplexe Signalgruppen im Verhältnis 3:3:2 auf. ^{31}P -Entkopplung^[4] ergibt für (2a) zwei Singulets, für (2b) ein

Singulett für die NCH₃-Protonen, ein Quartett für die PC₂H₅-Protonen ($\delta=1.78$) und ein Triplet für die CH₃-Protonen ($\delta=0.97$). 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)⁺-Einheiten bis zum (PNCH₃)⁺-Ion (Basislinie).

Für (2a) und (2b) ist aufgrund dieser Befunde die bei Cyclo(λ^3 -phosphazanen) 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.

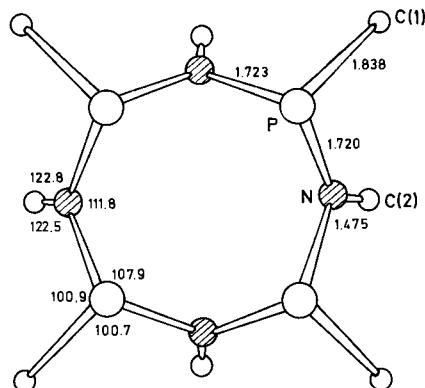


Abb. 1. Molekülstruktur von Octamethyl-cyclotetra(λ^3 -phosphazan) (2a); Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

Das Molekül hat innerhalb der Standardabweichung die Symmetrie 4mm (C_{4v}); der achtgliedrige 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 $(\text{SNCH}_3)_4$ ^[5] bis auf die dort fehlenden S-Methylgruppen analog. Die Länge der P–N-Bindung stimmt gut mit Werten von anderen Cyclo(λ^3 -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 $\text{CH}_3\text{N}(\text{PCH}_3\text{Cl})_2$ mit $(\text{CH}_3\text{NH})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 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 Röhren, Kühlen mit Wasser und Gegenleiten eines N_2 -Stromes 0.06 mol RPCl₂ 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

bei 0.1 Torr und Raumtemperatur getrocknet werden. Ausbeuten um 50 %. Relative Molekulmasse (osmometrisch in CHCl_3): (2a) 273, (2b) 342. Beide Verbindungen haben keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern erweichen bei ca. 120 bzw. 115°C, um dann endgültig bei 180–185°C (2a) bzw. 150–155°C (2b) zu schmelzen.

Eingegangen am 7. März,
ergänzt am 21. März 1977 [Z 703]

CAS-Registry-Nummern:

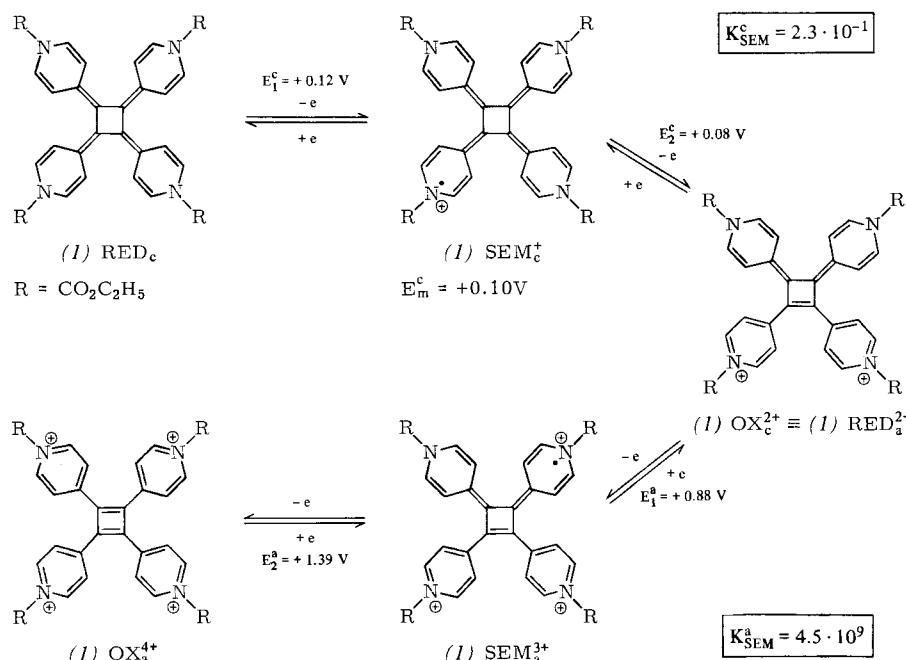
(2a): 58962-63-3 / (2b): 62302-21-0 / Heptamethyldisilazan: 920-68-3 / CH_3PCl_2 : 676-83-5 / $\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2$: 1498-40-4.

- [1] Sämtliche NMR-Spektren in CDCl_3 als Lösungsmittel rel. 85proz. H_3PO_4 (extern) bzw. TMS (intern): $\delta^{31}\text{P}$ nach höherem, $\delta^1\text{H}$ nach tieferem Feld als positiv angegeben.
- [2] W. A. Frank in G. M. Kosolapoff, L. Maier: Organic Phosphorus Compounds, Vol. 4. Wiley, New York 1972, S. 315.
- [3] O. J. Scherer, G. Schnabl, Chem. Ber. 109, 2996 (1976); Angew. Chem. 88, 845 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 772 (1976).
- [4] Messung: H. Huber, Institut für Organische Chemie der Universität München.
- [5] A. L. Macdonald, J. Trotter, Can. J. Chem. 51, 2504 (1973).
- [6] W. Schwarz, H. Hess, W. Zeiss, unveröffentlicht $[(\text{CH}_3\text{OPNC}_6\text{H}_5)_2]$; E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, Angew. Chem. 88, 305 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 309 (1976); K. W. Muir, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 259.
- [7] G. J. Bullen, P. A. Tucker, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 1651.
- [8] U. Wannagat, H. Autzen, Z. Anorg. Allg. Chem. 420, 119 (1976).

Reversibler Übergang zwischen einem [4]Radialen und einem Cyclobutadien durch Elektronenübertragung^[**]

Von Michael Horner und Siegfried Hünig^[*]

Es gibt nur wenige π -Systeme, die in fünf Oxidationsstufen existieren können, welche durch vier reversible Einelektronenübertragungen verbunden sind^[1]. Wir beschreiben hier ein weiteres solches System, in dem erstmals ein [4]Radialen und



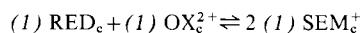
[*] Dr. M. Horner, Prof. Dr. S. Hünig [+]
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[+] Korrespondenzautor.

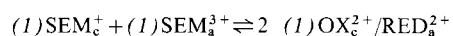
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen (DECHEMA) unterstützt.

ein Cyclobutadien auftreten^[2]. Die reversible Elektronenübertragung wird durch vier N-substituierte Pyridylreste ermöglicht. Als Edukt dient das tiefrote schwerlösliche Radikal (1) $\text{RED}_c^{[3]}$, das ein typisches Radialenspektrum zeigt^[4].

Voltammetrische Oxidation in Methylenechlorid/Nitromethan^[5] mit DC-, AC- und cyclischer Voltammetrie liefert ähnliche Potentiale, von denen vor allem die CV-Daten die Reversibilitätskriterien^[6] erfüllen. Bei $+0.10 \text{ V}$ (E_m^c) werden zwei Elektronen übertragen, wie die im Vergleich zu E_1^a und E_2^a doppelt so große Stromfunktion $i_p^a/v^{1/2}$ ^[7] anzeigt. Aus der Differenz der Peakpotentiale $i_p^a - i_p^c = 30$ bis 40 mV ergibt sich, daß ein zweistufiges Redoxsystem

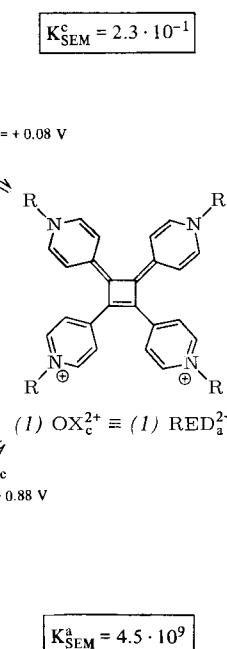


vorliegt mit $K_{\text{SEM}}^c = 2.3 \cdot 10^{-1}$. Es befinden sich also 19 % des Radikalkations (1) SEM_c^+ im Gleichgewicht. Dieser geringe Anteil von (1) SEM_c^+ wird offenbar durch die große thermodynamische Stabilität von (1) OX_c^{2+} bestimmt, das als (1) RED_a^{2+} für die folgenden Oxidationsstufen fungiert. Trotz der großen Solvolyseempfindlichkeit der am Pyridinium-Stickstoff gebundenen Gruppen $\text{R} = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ lassen sich aus (1) RED_c in Chloroform/Acetonitril mit überschüssigem Silbertetrafluoroborat als Oxidationsmittel tiefblaue Lösungen von (1) $\text{OX}_c^{2+} \equiv (1) \text{ RED}_a^{2+}$ gewinnen, die ein für Cyanine typisches Spektrum mit $\lambda_{\text{max}} = 676 \text{ nm}$ ($\log \epsilon > 5.03$) zeigen und sich allmählich zersetzen. Der Chromophor besteht aus zwei überkreuzten Pyridintrimethincyaninen. Im Gleichgewicht



liegt letzteres wegen $E_1^a - E_2^a = 0.80 \text{ V}$ zu > 99.9 % vor.

Die folgenden Oxidationsschritte sind scharf voneinander getrennt. Mit $E_1^a = +0.88 \text{ V}$ wird das Radikaltrikation (1) SEM_a^{3+} erreicht. Für (1) SEM_c^+ , (1) Ox_c^{2+} / RED_a^{2+} und



(1) SEM_a^{3+} lassen die gewählten Grenzformeln erkennen, daß die vier Pyridinreste gleichwertig sind. Eine Bindungsfixierung im Sinne von Polyolefinen und Heteropolyolefinen, die nach Dewar^[8] praktisch keine Delokalisationsenergie enthalten, liegt nur beim Radikal (1) RED_c und beim Cyclobutadien (1) OX_a^{4+} vor. Für Radialene ist fehlende Delokalisierung nach-