

Das imino-überbrückte Triaza- λ^5 -phosphetin (3) ist ein gelblicher, kristalliner und gegen Luftfeuchtigkeit praktisch unempfindlicher Feststoff ($F_p = 78^\circ\text{C}$). Die Zusammensetzung sowie der monomolekulare Aufbau der Verbindung in flüssiger und gasförmiger Phase ist durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und Massenspektrum^[4] gesichert. Die bicyclische Struktur des Adduktes mit ringinterner Phosphor-Stickstoff-Doppelbindung wird gestützt durch^[5]:

1. die Äquivalenz der beiden *tert*-Butylgruppen im ^1H - und $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Tabelle 1),
2. die Lage des ^{31}P -NMR-Signals ($\delta = +23.9$; ext. H_3PO_4) im Bereich stickstoff-substituierter Phosphorverbindungen der Koordinationszahl 4,
3. die im IR-Spektrum aufgrund ihrer Lage, Intensität und Kontur charakteristische $\text{P}=\text{N}$ -Absorption bei 1225 cm^{-1} .

Temperaturabhängige ^1H - und $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen zeigen, daß die beiden Isopropylgruppen bereits bei Raumtemperatur anisochron werden ($T_c = 28^\circ\text{C}$). Modellbetrachtungen legen nahe, daß dieser als gehinderte Rotation um die Phosphor-Stickstoff-Bindung zu wertende Befund aus einer sterischen Wechselwirkung mit den am Ring gebundenen *tert*-Butylgruppen resultiert.

Während viergliedrige Phosphor-Heterocyclen mit ringinternem $\text{P}=\text{N}$ -Strukturelement äußerst selten sind^[6], ist ein Bicyclus dieses Typs bislang ohne Beispiel.

Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten [a] von (3).

	δ_{H}	J_{HP} [Hz]	$\delta_{13\text{C}}$	J_{CP} [Hz]
PNCMe_3	+1.49	0.8	+31.2	7.5
PNCMe_3	—	—	+56.2	15.1
$\text{PN}(\text{CHMe}_2)_2$	+0.95	<0.3	+21.9	< 0.3
	+1.39	<0.3	+27.1	12.5
$\text{PN}(\text{CHMe}_2)_2$	+3.03	16	+44.3	± 28.7 [b]
	+3.16	<1	+47.4	∓ 8.2 [b]

[a] Vermessen als 30proz. Lösung in CH_2Cl_2 (^1H) bzw. $[\text{D}_8]$ -Toluol (^{13}C) mit TMS als internem Standard bei -10°C .

[b] Bei 45°C beträgt die Kopplungskonstante der beiden tertiären C-Atome 10.5 Hz.

Arbeitsvorschrift

Unter N_2 als Schutzgas werden 4 g *tert*-Butyliminodi(isopropyl)aminophosphan (19.8 mmol) (1) bei Raumtemperatur unter Rühren in eine Lösung von 4 g *tert*-Butylazid (40.4 mmol) in 20 ml CS_2 getropft. Die Lösung färbt sich dabei hellgelb. Man läßt sie 2 h unter Rückfluß sieden, wobei sie dunkelgelb wird. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird 40 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel sowie nicht umgesetztes Azid bei $0^\circ\text{C}/10$ Torr abdestilliert. Der verbleibende gelblich-braune Rückstand wird in 15 ml Toluol aufgenommen und bei -78°C zweimal umkristallisiert. Nach 2 h Trocknen bei $40^\circ\text{C}/0.1$ Torr hat man ein analysenreines Produkt (3) (5.8 g, 95 %).

Eingegangen am 16. August 1977 [Z 816]

[1] E. Niecke, O. J. Scherer, Nachr. Chem. Tech. 23, 395 (1975).

[2] H. Bock, M. Schnöller, Chem. Ber. 102, 38 (1969); zit. Lit.

[3] Ein entsprechend strukturierter Übergangszustand konnte für die Azid-oxidation tertiärer Phosphane wahrscheinlich gemacht werden [2].

[4] MS (70 eV) in m/e: $M = 301$ (6 %), $M = \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ (100 %).

[5] Eine Kristallstrukturanalyse ist in Arbeit.

[6] $\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}$: M. V. Kotilo, G. I. Derkach, J. Gen. Chem. USSR 39, 437 (1969); $\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}-\text{C}(\text{CCl}_3)=\text{N}$: V. P. Kukhar, T. N. Kasheva, E. S. Kozlov, ibid. 43, 741 (1973); die Struktur der zweiten Verbindung wird angezweifelt [7].

[7] G. Schöning, O. Glemser, Chem. Ber. 109, 2960 (1976).

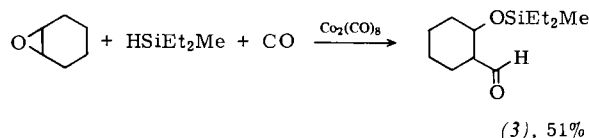
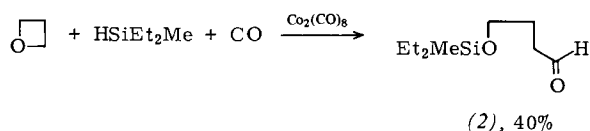
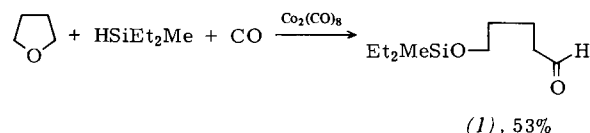
Durch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ katalysierte Reaktionen cyclischer Ether mit Hydrosilanen und Kohlenmonoxid^[1]

Von Yoshio Seki, Shinji Murai, Iwao Yamamoto und Noboru Sonoda^[*]

Wir berichteten kürzlich über eine neue Reaktion zwischen Olefinen, Hydrosilanen und Kohlenmonoxid, die zu Enol-silyl-ethern führt^[2] und der Hydroformylierung ähnelt. Um zu prüfen, wie weit sich die Reaktion auf andere Verbindungen als Olefine übertragen läßt, haben wir die Umsetzung cyclischer Ether mit Hydrosilanen und Kohlenmonoxid studiert.

Die Hydroformylierung cyclischer Ether liefert Hydroxyaldehyde als Primärprodukte^[3], doch beeinträchtigen Nebenreaktionen ebenso wie Folgereaktionen der sehr labilen Hydroxyaldehyde den Wert der Umsetzung. Beispielsweise gelingt es nicht, 4-Hydroxybutanal aus Tetrahydrofuran zu erhalten (weitergehende Carbonylierungen führen zu anderen Produkten^[4]), und die Hydroformylierung von 1,2-Epoxycyclohexan liefert nur ein Kondensationsprodukt des erwarteten 2-Hydroxycyclohexancarbaldehyds^[5].

Hingegen erhält man aus Tetrahydrofuran, Oxetan oder 1,2-Epoxycyclohexan mit Diethyl(methyl)silan und Kohlenmonoxid in Gegenwart katalytischer Mengen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ direkt die silyl-geschützten Hydroxyaldehyde (1) bis (3) mit brauchbaren Ausbeuten^[6].



Chalk^[7] hat bereits vor einigen Jahren die durch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ katalysierte Polymerisation von Tetrahydrofuran und Triethylsilan (1:2) beschrieben und als ersten Schritt dieser Reaktion die Öffnung des Tetrahydrofuran-Ringes durch Carbonyl(silyl)cobalt vorgeschlagen. Wir haben bei unseren Umsetzungen keine Polymerisationen beobachtet.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (1): In einen 100-ml-Autoklaven aus rostfreiem Stahl gibt man eine Lösung von 4 ml (50 mmol) Tetrahydrofuran, 1.02 g (10 mmol) Diethyl(methyl)silan und 0.068 g (0.2 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 20 ml Benzol, spült den Autoklaven nacheinander mit je 60 kg/cm^2 N_2 und CO , belädt ihn mit 60 kg/cm^2 CO und erhitzt unter Rühren auf 140°C . Nach 20 h wird der Autoklav abgekühlt und vom Überdruck befreit. Die Analyse der Reaktionsmischung durch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (Silicon OV-1, 5%, auf Uniport KS, $3\text{ m} \times 3\text{ mm}$, 135°C) mit *n*-Tetradecan als internem Standard ergab, daß (1) in 53% Ausbeute entstanden war. Eine Ana-

[*] Y. Seki, Prof. Dr. S. Murai [*], I. Yamamoto, Prof. Dr. N. Sonoda
Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University
Suita, Osaka 565 (Japan)

[*] Korrespondenzautor.

lysenprobe von (1) wurde durch fraktionierende Destillation ($K_p=120-130^\circ\text{C}/30\text{Torr}$) und anschließende Gas-Flüssigkeits-Chromatographie erhalten (Silicon OV-1, 5%, auf Uniport KS, $3\text{ m} \times 8\text{ mm}$, 140°C).

Eingegangen am 16. August 1977 [Z 822]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 64035-85-4 / (2): 64035-86-5 / (3): 64056-85-5 /

Tetrahydrofuran: 109-99-9 / Diethylmethylsilan: 760-32-7 / Oxetan: 503-30-0 / 7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan: 286-20-4.

- [1] 3. Mitteilung über Übergangsmetall-Reaktionen von Silanen. – 2. Mitteilung: [2].
- [2] Y. Seki, A. Hidaka, S. Murai, N. Sonoda, Angew. Chem. 89, 196 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 174 (1977); Y. Seki, S. Murai, A. Hidaka, S. Makino, N. Sonoda, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [3] J. Falbe: Carbon Monoxide in Organic Synthesis. Springer, Berlin 1970.
- [4] W. Reppe, H. Kroper, H. J. Pistor, O. Weissbarth, Justus Liebigs Ann. Chem. 587, 87 (1953).
- [5] L. Roos, R. F. Goetz, M. Orchin, J. Org. Chem. 30, 3023 (1965).
- [6] Die Produkte lassen sich daher als Ausgangsstoffe für weitere Synthesen nutzen. Zur Zeit versuchen wir, die Ausbeuten zu verbessern. Die Elementaranalyse aller neuen Verbindungen ergab die erwarteten Resultate. Spektraldaten: IR (ohne Lösungsmittel) für (1) bis (3): 1725 cm^{-1} (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (in CCl_4 ; jeweils s, CHO) für (1): 9.60, für (2): 9.64, für (3): 9.66.
- [7] A. J. Chalk, Chem. Commun. 1970, 847.

Dichloro(porphyrinato)molybdän(IV) – Synthese und Struktur

Von Tharcis Diebold, Bernard Chevrier und Raymond Weiss^[*]

Die meisten der heute bekannten Porphyrinato-molybdän-Derivate sind Oxo-Verbindungen, deren chemisches Verhalten durch die sehr starke Mo=O-Bindung bestimmt wird^[1]. Wir berichten hier über die Synthese und strukturelle Charakterisierung der oxo-freien Dichloro(porphyrinato)molybdän(IV)-Verbindungen $\text{MoCl}_2(\text{P})$ mit $\text{P} = \text{meso-Tetra}(p\text{-tolyl})\text{porphyrinat}(2-)$ (TTP) oder Octaethylporphyrinat(2-) (OEP). Beide Verbindungen sollten als Ausgangsstoffe für die Synthese anderer Porphyrinatomolybdän-Derivate mit niedriger Wertigkeit des Zentralatoms nützlich sein.

Wir leiteten bei Raumtemperatur und unter sorgfältigstem Ausschluß von Sauerstoff gasförmigen Chlorwasserstoff in eine gerührte Lösung von $\text{Mo}=\text{O}(\text{P})$, $\text{P} = \text{TTP}$ oder OEP ^[1b, 1c, 2]. Es entstand eine braune Lösung, aus der sich die Dichloro-Verbindungen $\text{MoCl}_2(\text{P})$ durch Zusatz von Pentan kristallisieren ließen. Sie wurden elementaranalytisch sowie durch IR- und NMR-Spektroskopie identifiziert.

Im fernen Infrarot findet man je eine intensive Bande bei 330 cm^{-1} für den TTP-Komplex und bei 268 cm^{-1} für den OEP-Komplex. Wir schreiben diese Banden der asymmetrischen Mo—Cl-Schwingung zu. Läßt man die Dichloro-Verbindungen mit Kalium-thiocyanat reagieren, so verschwinden beide Banden, und statt ihrer erscheinen starke Absorptionen bei 2020 cm^{-1} (TTP-Komplex) und 2060 cm^{-1} (OEP-Komplex).

Beide Dichloro(porphyrinato)molybdän(IV)-Verbindungen sind paramagnetisch, denn ihre NMR-Spektren (in CDCl_3 unter Argon) weisen relativ zu Tetramethylsilan große chemische Verschiebungen auf: Man beobachtet für das TTP-Derivat ein Singulett (Methyl-H) bei $\delta = 2.46$, zwei Dubletts (Phenyl-H) mit Zentren bei $\delta = 7.71$ und 10.06 ($J = 8\text{ Hz}$) und ein Singulett (Pyrrol-H) bei $\delta = 17.54$. Das Spektrum des OEP-Derivates enthält ein Singulett (Methin-H) bei $\delta = -3.70$, ein bei $\delta = 3.26$ zentriertes Triplett (Methyl-H, $J = 7.3\text{ Hz}$) und ein

Quadruplett (Methylen-H) mit dem Zentrum bei $\delta = 14.61$ ($J = 7.3\text{ Hz}$).

Die paramagnetische Suszeptibilität wurde NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur nach der Methode von Evans^[3] bestimmt. Die gefundenen Momente $\mu_{\text{eff}}^{\text{calc}}$ von $2.90\mu_B$ für das TTP-Derivat und von $2.88\mu_B$ für das OEP-Derivat entsprechen der Vorstellung, daß das Molybdän die Hochspin-Elektronenkonfiguration d^2 hat.

Im sichtbaren Spektralbereich findet man für beide Verbindungen (in CH_2Cl_2) je vier Absorptionen, und zwar für den TTP-Komplex bei 550 ($\epsilon \times 10^{-3} = 10$), 488 (28), 429 (105) und 360 nm (42) und für den OEP-Komplex bei 574 (24), 530 (30), 406 (143) und 354 nm (57).

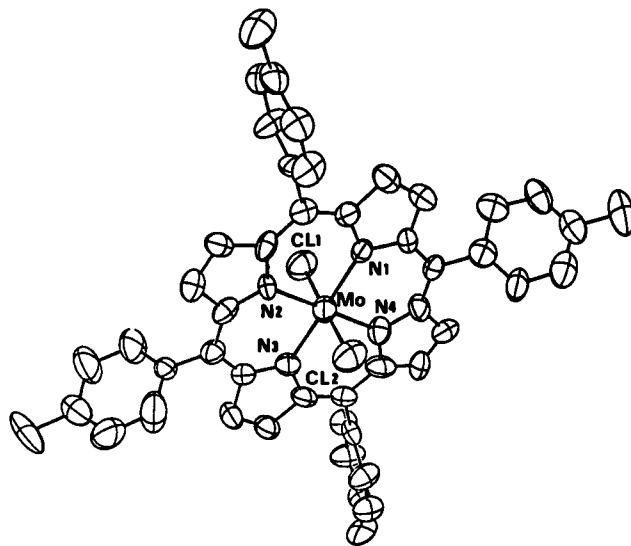


Abb. 1. Kristallstruktur von Dichloro[*meso-tetra*(*p*-tolyl)porphyrinato]molybdän(IV), $\text{MoCl}_2(\text{TTP})$.

Aus Lösungen des TTP-Komplexes in Benzol/Pentan (60:40 v/v) unter Argon erhält man nach einigen Wochen gut ausgebildete Kristalle des Benzol-Solvates $\text{MoCl}_2(\text{TTP}) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Sie ermöglichten eine Röntgen-Strukturanalyse^[4], deren Ergebnis in Abbildung 1 gezeigt ist. Die beiden Chloratome sind *trans*-ständig relativ zum Porphyrin-Liganden, der Bindungswinkel $\text{Cl}(1)\text{—Mo—Cl}(2)$ beträgt $178.4(2)^\circ$, die mittlere Ebene der vier koordinierenden Stickstoffatome enthält das Molybdänatom, und diese Coplanarität kommt auch in den Winkeln am Molybdänatom zum Ausdruck: $\angle \text{N}(1)\text{—Mo—N}(3) = 178.4(5)^\circ$, $\angle \text{N}(2)\text{—Mo—N}(4) = 179.3(5)^\circ$. Die vier Mo—N-Bindungen sind gleich lang ($2.07 \pm 0.02\text{ \AA}$) und entsprechen damit den Bindungen im $\text{Mo}(\text{O}_2)_2(\text{TTP})$ ^[5] [$2.096(4)\text{ \AA}$] und im $[\text{O}=\text{Mo}(\text{TTP})_2]\text{O}^{[1d]}$ [$2.094(3)\text{ \AA}$]. Die Winkel vom Typ $\text{N}(1)\text{—Mo—N}(2)$ sind durchschnittlich $90.0(5)^\circ$ groß. Für $\angle \text{Cl}(1)\text{—Mo—N}$ findet man $89.6(3)^\circ$, für $\angle \text{Cl}(2)\text{—Mo—N}$ $90.4(3)^\circ$. Obwohl die beiden Chloratome chemisch äquivalent sind, unterscheiden sich die gefundenen Bindungslängen: $\text{Cl}(1)\text{—Mo} = 2.347(4)\text{ \AA}$, $\text{Cl}(2)\text{—Mo} = 2.276(4)\text{ \AA}$. Eine Erklärung dafür können wir noch nicht geben.

Die Bindungsparameter im Zentraltteil des Porphyrinato-Liganden stimmen mit den Werten anderer Metallporphyrine überein^[6]. Die einzelnen Pyrrolringe sind nahezu planar. Ihre Ebenen bilden mit der mittleren Ebene der vier Stickstoffatome Diederwinkel von 2.9° (N-1), 3.7° (N-2), 1.6° (N-3) und 4.2° (N-4) und sind gegeneinander um 4 bis 5° geneigt. Die Abweichungen von der Planarität ähneln denen, die man bei den sogenannten ebenen Porphyrinen und Metallporphyrinen findet^[7].

Die Tolygruppen bilden mit den Ebenen der Kohlenstoffatome, an die sie gebunden sind, und der diesen benachbarten

[*] Dipl.-Ing. Th. Diebold, Dr. B. Chevrier, Prof. Dr. R. Weiss
Laboratoire de Cristalochimie, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg (Frankreich)