

liegen 68 pm oberhalb bzw. unterhalb der Ebene, die aus Pd- und P-Atomen gebildet wird. Die Doppelbindung im Fünfring ist gegenüber vergleichbaren Komplexen, die der Edelgasregel entsprechen, verlängert^[2], z. B. ist der Abstand C51–C52 mit 139 pm deutlich länger als die entsprechende CC-Doppelbindung in (PP)Fe(CO)₃ (133 pm). Ebenso ist die CO-Bindung mit 124 pm um 6 pm länger als im Fe-Derivat. Daneben findet man eine Verkürzung der Bindungen C51–C53 und C52–C54 sowie eine Bindungsverstärkung von P2–C51 und P1–C52 (176 pm) gegenüber den P–C(Phenyl)-Bindungen (182–183 pm).

Aus diesen Abstandsveränderungen geht wie bei (PP)Co(CO)₃ und (PP)Mn(CO)₄ hervor, daß niedrige π^* -Acceptor niveaus des Liganden (PP) eine Elektronenübertragung vom Pd und Pt zum konjugierten 6 π -System des Maleinsäuredervats ermöglichen. Daher ist (1) besser als Pd²⁺[(PP)⁻]₂ anzusehen, was auch seinen Ausdruck in der für Pd²⁺ typischen planar-quadratischen Koordination findet. Offen bleibt noch die Frage, wieso dies beim „unedleren“ Nickel nicht zutrifft.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (1): 1 g (0.87 mmol) Pd(PPh₃)₄ und 0.83 g (1.87 mmol) des Bisphosphan-Liganden werden bei Raumtemperatur in 40 ml C₂H₄Cl₂ gerührt. Aus der olivenfarbenen Lösung kristallisiert bei –20 °C (1) in 45% Ausbeute. – Analog erhält man (2) durch Umsetzung von 1 g (0.80 mmol) Pt(PPh₃)₄ und 0.77 g (1.61 mmol) Ligand (PP).

Synthese von (3): Zu 1.61 g (2.0 mmol) (PP)Ni(CO)₂ in 50 ml Xylool gibt man 0.96 g (2.0 mmol) (PP) und erhitzt bis zum Sieden. Innerhalb 60 min wird die stöchiometrische Menge CO freigesetzt, wobei sich die Lösung intensiv grün färbt. Beim Abkühlen fallen grüne Kristalle von (3) aus (Ausbeute 90%). – (3) kann auch durch direkte Reaktion von Ni(CO)₄ mit (PP) erhalten werden.

Eingegangen am 9. Februar 1979 [Z 274 a]

- [1] D. Fenske, H. J. Becher, Chem. Ber. 107, 117 (1974); 108, 2115 (1975); H. J. Becher, W. Bensmann, D. Fenske, ibid. 110, 315 (1977); H. J. Becher, W. Bensmann, D. Fenske, B. Pfennig, Monatsh. Chem. 109, 1023 (1978).
- [2] D. Fenske, Angew. Chem. 88, 415 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 381 (1976); Chem. Ber. 112, 363 (1979).
- [3] W. Bensmann, D. Fenske, Angew. Chem. 90, 488 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 462 (1978).
- [4] Raumgruppe P1; $a = 1199.8(3)$, $b = 1295.8(3)$, $c = 1366.8(4)$ pm, $\alpha = 65.65(2)$, $\beta = 72.38(2)$, $\gamma = 64.55(2)$. $Z = 1$; $\rho_{\text{exp}} = 1.48$, $\rho_{\text{ber}} = 1.50$ g/cm³; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.9$ cm⁻¹. Tieftemperaturnessung (-130 °C), Syntax-P2₁-Diffraktometer, bis $2\theta = 50^\circ$; 6132 Reflexe, davon 5380 mit $I > 1.96\sigma(I)$. Strukturlösung: Schweratommethode, anisotrope Verfeinerung aller Ortsparameter und Temperatursfaktoren, $R_1 = 0.051$, $R_2 = 0.047$. In einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese konnten alle H-Lagen gefunden werden.
- [5] V. G. Andrianov, I. S. Akhrem, N. M. Chistovalova, Yu. T. Struchkov, Zh. Strukt. Khim. 17, 135 (1976); zit. Lit.

Neue polycyclische Phosphane und Arsane: P₁₁(SiMe₃)₃ und As₇(SiMe₃)₃

Von Hans Georg von Schnerring, Dieter Fenske, Wolfgang Höhle, Michael Binnewies und Karl Peters^{*1}

Aus dem Produktgemisch der Umsetzung von Na/K-Legierung mit weißem Phosphor und Chlortrimethylsilan in Monoglyme konnten Fritz und Hölderich^[1] auch Derivate

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnerring, Dr. W. Höhle, Dr. K. Peters

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Priv.-Doz. Dr. D. Fenske, Dr. M. Binnewies
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

polycyclischer Phosphane wie P₇R₃, P₁₄R₄ und P₁₃R₅ (R = SiMe₃) mit Ausbeuten bis zu 40% P isolieren. Wir haben nun gefunden, daß die Reaktion der reinen Phosphide Na₃P₁₁ und Cs₃P₁₁ bzw. des Arsenids Rb₃As₇ mit Chlortrimethylsilan in Toluol überraschend einfach und mit hoher Ausbeute zu P₁₁(SiMe₃)₃ und As₇(SiMe₃)₃ führt.

P₁₁(SiMe₃)₃: Aus 20 g Na₃P₁₁^[2] oder Cs₃P₁₁^[3,4], unter Inertbedingungen zerkleinert und in O₂-freiem Toluol suspendiert, entstehen bei Zugabe von überschüssigem Me₃SiCl und Erhitzen unter Rückfluß und Röhren in 2 d tief gelborange Lösungen, aus denen sich NaCl bzw. CsCl abscheidet. Nach Filtrieren und Abziehen von Me₃SiCl sowie der Hälfte des Toluols kristallisiert bei 0 °C P₁₁(SiMe₃)₃ in ca. 60% Ausbeute (bezogen auf P; nicht optimiert). – Bei der Herstellung von Na₃P₁₁ und Cs₃P₁₁ bildet sich oft auch Na₃P₇ bzw. Cs₃P₇^[5]; in diesem Fall erhält man auch große Anteile an P₇(SiMe₃)₃.

As₇(SiMe₃)₃: Etwa 30 g Rb₃As₇^[4] (im System Rb/As als RbAs₂ beschrieben^[6]) werden analog, jedoch bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß umgesetzt. Es entsteht eine tiefrote Lösung, aus der nach 1 d nach Abtrennung von RbCl und Einengen auf 50% des Volumens As₇(SiMe₃)₃ bei 0 °C in 70% Ausbeute kristallisiert.

Das 4,7,11-Tris(trimethylsilyl)pentacyclo-[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecaphosphan, P₁₁R₃, bildet hellgelbe, flache Rauten (linsenförmig), die sowohl unter der Mutterlauge als auch in isolierter Form wesentlich reaktiver sind (H₂O, O₂) als P₇R₃. Das Massenspektrum (QMS) bei 150 °C zeigt Fragmente, die sich um die Einheiten P₂ oder P₄ unterscheiden [*m/e*; Häufigkeit]: P₁₁R₃⁺ [560; 66], P₉R₃⁺ [498; 80], P₇R₃⁺ [436; 18], P₇R₂⁺ [363; 77], P₃R₃⁺ [312; 20], P₅R₂⁺ [361; 100], P₄R₂⁺ [270; 30], PR₃⁺ [250; 45], P₃R₂⁺ [239; 95], P₂R₂⁺ [208; 95]. Von diesen erscheint uns P₉R₃⁺ als mögliches Derivat eines P₆-Prismas^[5] bemerkenswert; es wurde auch schon von Fritz und Hölderich beobachtet^[1]. Bei T > 200 °C fanden wir auch kleine Anteile eines P₁₆R₂⁺ [*m/e* = 642]. P₁₁R₃ kristallisiert monoklin in P2₁/c (Nr. 14) mit $a = 1912.8(8)$, $b = 1137.8(5)$, $c = 1227.3(9)$ pm, $\beta = 90.73(4)$ °, $Z = 4$. Die Strukturbestimmung ist noch unvollständig, da sich die isolierten Kristalle schnell zersetzen. Die Molekülstruktur ist jedoch gesichert (390 hkl; $R = 0.15$). Es liegen die asymmetrisch substituierten Enantiomere des „Ufosan“-Polycyclus P₁₁^{3-[2]} mit mittleren Abständen P–P = 221.5 pm vor (Abb. 1, oben).

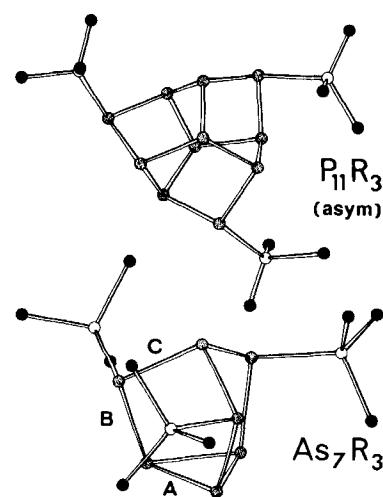


Abb. 1. Strukturen des silylsubstituierten polycyclischen Undecaphosphans P₁₁R₃ und Heptaarsans As₇R₃ (R = SiMe₃).

Das 3,5,7-Tris(trimethylsilyl)tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptaarsan, As₇R₃, bildet hellgelbe, bis 2 mm lange rhomboedrische Kri-

stalle, die in isolierter Form an der Luft erstaunlich stabil sind. Nach einigen Stunden (in Mutterlauge sofort) scheidet sich unter Einfluß von Feuchtigkeit, Luft und Licht Arsen ab. Die Löslichkeit in Toluol ist geringer als die von $P_{11}R_3$. Das Massenspektrum bei 80°C zeigt $\text{As}_7R_3^+$ [744; 71], $\text{As}_4R_3^+$ [519; 29], $\text{As}_3R_3^+$ [444; 100] sowie As_4^+ [300; 85]. As_7R_3 kristallisiert rhomboedrisch in $R\bar{3}$ (Nr. 148) mit $a_R = 1298.9(3)$ pm, $\alpha = 50.29(1)^\circ$, $Z = 2$ ($a_H = 1103.8(3)$, $c_H = 3395.4(9)$ pm, $Z = 6$). Die Strukturbestimmung (1721 hkl; $R = 0.05$) beweist die erwartete Konfiguration des Homologen $P_7R_3^{[7]}$ (Abb. 1, unten). Die Bindungslängen As—As betragen A=244.4(2), B=242.7(2) und C=240.7(1) pm [As—Si=239.7(3) pm]; die Folge A>B>C entspricht der in $P_7R_3^{[7]}$ und unterscheidet sich von der Folge A>C>B im Anion As_7^{3-} ^[8].

Eingegangen am 11. Juni 1979 [Z 274b]

- [1] G. Fritz, W. Hölderich, Naturwissenschaften 62, 573 (1975).
- [2] W. Wichelhaus, H. G. v. Schnerring, Naturwissenschaften 60, 104 (1973).
- [3] W. Bues, persönliche Mitteilung (1978).
- [4] H. G. v. Schnerring et al., noch unveröffentlicht.
- [5] H. G. v. Schnerring „Catenation of Phosphorus Atoms“ in A. L. Rheingold: Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements. Elsevier, Amsterdam 1977.
- [6] S. Lohmeyer, Dissertation, Universität Münster 1962.
- [7] W. Höhne, H. G. v. Schnerring, Z. Anorg. Allg. Chem. 440, 171 (1978).
- [8] W. Schmettow, H. G. v. Schnerring, Angew. Chem. 89, 895 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 857 (1977).

[3+2]-Cycloadditionen von Azoalkenen an Enamine – „criss-cross“-Cycloadditionen an Azoalkene^[**]

Von Sven Sommer^[†]

1,3-Diene reagieren bei Cycloadditionen an Mehrfachbindungssysteme meist in 1,4-, aber auch in 1,2-(oder 3,4)-Position. Cycloadditionen an die 1,3- (oder 2,4-)Stellung, eine Rarität, wurden dagegen unseres Wissens bisher nur bei offenkettigen Azinen (2,3-Diaza-1,3-butadienen) beobachtet^[1,8]. Daß diese Reaktionsweise nicht auf Azine beschränkt

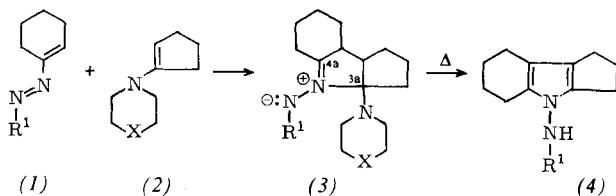


Tabelle 1. [3+2]-Cycloaddition von Azoalkenen (1) an Enamine (2) (1:1 bei Raumtemperatur) zu Azomethiniminen (3) und deren thermische Zersetzung zu N-Aminopyrrolen (4).

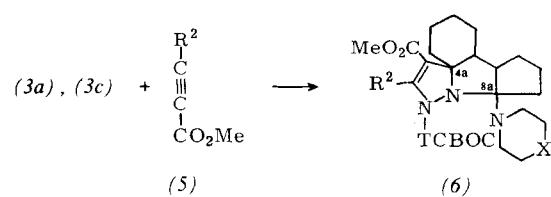
(1), R ¹	Edukte		Solvans	Produkt (3)		Produkt (4)	
	(2), X	Ausb. [%]		Fp (Zers.) [°C]	Ausb. [%]	Fp (Zers.) [°C]	IR [a] ν [cm ⁻¹]
(1a), TCBOC [b]	(2a), CH ₂	Pentan	(3a) 64	102–103	(4a) 98	175–178	3320
(1b), Tos	(2a), CH ₂	Ether	(3b) 82	102–103	(4b) 44	205–206	3195
(1a), TCBOC [b]	(2b), O	Ether	(3c) 56	114–115	(4a) 98	175–178	3320
(1b), Tos	(2c), [c]	Ether	—		(4c) [c] 70	232–233	3200
(1c), [c]	(2b), O	Ether	[d]		(4d) [c] 81	154–155	3220

[a] In KBr, ν(NH). [b] TCBOC=C(O)O C(CH₃)₂ CCl₃. [c] Siehe weiter unten gezeigte Formel. [d] Isoliert wurde das Produkt (8a).

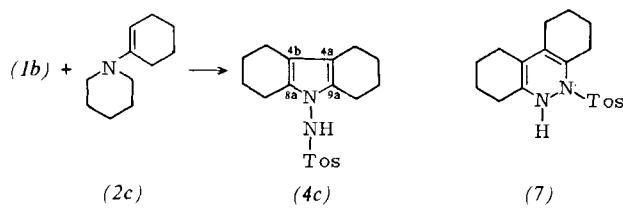
[*] Dr. S. Sommer
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
[**] Reaktionen mit Azoverbindungen, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: [2].

ist, zeigen die hier beschriebenen [3+2]-Cycloadditionen von Azoalkenen (1) (1,2-Diaza-1,3-butadienen) an Enamine (2)^[2]: Bei der Umsetzung der Azoalkene^[3] (1a) und (1b) mit den Enaminen (2a) oder (2b) kristallisieren analysenreine [3+2]-Cycloaddukte vom Typ (3) nach wenigen Minuten aus der Reaktionslösung aus (Tabelle 1). Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (sehr langsam in Lösung bei Raumtemperatur) bilden sie sofort die N-Aminopyrrole (4) (Tabelle 1).

Die Azomethinimin-Struktur (3) ergibt sich aus der Tieffeldlage der ¹³C-NMR-Signale für C-4a [$\delta = 173.6$ (3a), 179.5 (3b)] und C-3a [$\delta = 109.2$ (3a), 110.4 (3b), CDCl₃/TMS] sowie aus den nach niedrigen Wellenzahlen verschobenen IR-Absorptionen der C=O-Gruppe von (3a) [$\nu(C=O) = 1635$ cm⁻¹, KBr und CHCl₃] und (3c) [$\nu(C=O) = 1640$ cm⁻¹, KBr] sowie der SO₂-Gruppe von (3b) [$\nu(S=O)_{\text{antisym}} = 1135$ cm⁻¹, $\nu(S=O)_{\text{sym}} = 1285$ cm⁻¹, KBr]^[4]



Ein weiterer Beweis für die Azomethinimin-Struktur (3) ist die Fähigkeit von (3a) und (3c), mit Acetylenkarbonsäureestern (5) unter 1,3-Dipolarer Cycloaddition^[5] zu den Verbindungen (6) zu reagieren (Tabelle 2). Die Cycloaddition zu (6a) und (6b) verläuft regiospezifisch.



(6a)–(6c) resultieren aus einer Folge zweier [2+3]-Cycloadditionen an die 1,3- und 2,4-Position des 1,2-Diaza-1,3-butadien-Skeletts von (3a) und (3c). Solche „criss-cross“-Cycloadditionen wurden bisher nur bei Azinen beobachtet^[1a, 6, 8].

Bei den Umsetzungen von Enaminen mit Azoalkenen lassen sich vielfach die vermuteten [2+3]-Cycloaddukte (3) nicht isolieren, sondern nur Verbindungen, die als deren Folgeprodukte angesehen werden können. So erhält man aus (1b) und (2c) das N-Aminopyrrol (4c) (siehe Tabelle 1). Die

hier nicht von vornherein ausschließbare Pyridazin-Struktur (7) scheidet aufgrund des ¹³C-NMR-Spektrums aus: Es zeigt nur zwei Signale für die vier Pyrrol-C-Atome [$\delta(C-4a, C-4b) = 112.8$, $\delta(C-8a, C-9a) = 126.4$, [D₆]-DMSO/TMS].