

Durch Röntgen-Strukturanalyse^[3] haben wir nun die bei 148–150 °C schmelzende Substanz als 1,4-Bis(trimethylsiloxy)-2,3,5,6-tetraphenyl-2,3,5,6-tetraphosphabicyclo[2.2.0]hexan (3) identifiziert. Die Nichtäquivalenz der AA'- und BB'-Gruppen^[2] – aus Formel (3) nicht ersichtlich – wird durch die starke Verdrillung des Moleküls verursacht: Deutlich läßt sich am Molekülmodell oder bei stereoskopischer Betrachtung (Abb. 1) zeigen, daß die Phosphoratome P1 und P1' eine andere chemische Umgebung haben als P2 und P2'. Trotz gleicher Substituenten an allen P-Atomen differieren die Abstände zwischen den nicht aneinander gebundenen Atomen P1, P1' und P2, P2' stark.

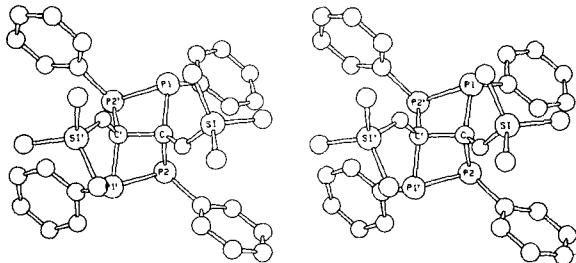
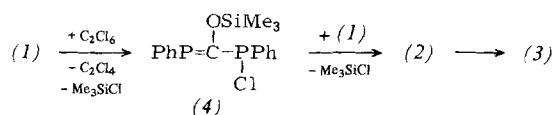


Abb. 1. Stereoskopbild der Molekülstruktur von (3) im Kristall.

Abstände [pm]		Winkel [°]	
Si O	166.0(4)	C O Si	133.9(4)
O C	140.0(7)	P1 C P2	117.2(3)
C P1	188.7(6)	P1 C C'	96.8(4)
C P2	195.0(6)	P2 C C'	93.8(4)
C C'	157.0(9)	P1 C O	119.3(4)
P1 P2'	222.8(2)	P2 C O	112.1(4)
P2...P2'	317.4(3)	C' C O	113.3(5)
P1...P1'	416.0(3)	C P1 P2'	77.3(2)
		C P1 Ph	108.6(3)
		P2 P1' Ph	106.7(2)
		C P2 P1'	76.4(2)
		C P2 Ph	102.4(3)
		P1 P2' Ph	104.3(2)

Spektroskopische Hinweise auf die vermutete Zwischenstufe (2) konnten noch nicht erhalten werden. Der postulierte Reaktionsverlauf – spontane intramolekulare [2+2]-Cycloaddition von (2) als pericyclischer (a), radikalischer (b) oder mehrstufiger Prozeß (c) – stützt sich auf die Isolierung der zu (2) analogen Zwischenstufe bei der Umsetzung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphoran mit Phenylisocyanid dichlorid, einem Aza-Analogon des Phosgengen^[4], sowie auf eine unabhängige Synthese von (3) aus (1) und Hexachlorethan.



Entsprechend der Bildung von Tetraorganyldiphosphoranen aus Trimethylsilyl-substituierten Organylphosphoranen und C_2Cl_6 ^[5] sollte intermedier entstehendes (4) mit (1) unter P–P-Verknüpfung reagieren.

Eingegangen am 2. Juli 1979 [Z 323 a]

[1] 18. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen. – 17. Mitteilung: R. Appel, V. Barth, Angew. Chem. 91, 497 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 469 (1979).

[2] $^{31}\text{P}^1\text{H}$ -NMR (CD_2Cl_2 , H_3PO_4 ext.): $\delta = +22.5, -24.6$ [Multiplett vom AA'BB'-Typ mit $J(\text{AA}')=101.6$, $J(\text{AB})=98.8$, $J(\text{AB}')=0.8$, $J(\text{BB}')=10.3$ Hz]; das beobachtete Spektrum ist identisch mit einem nach „tercall“ (Bruker) simulierten.

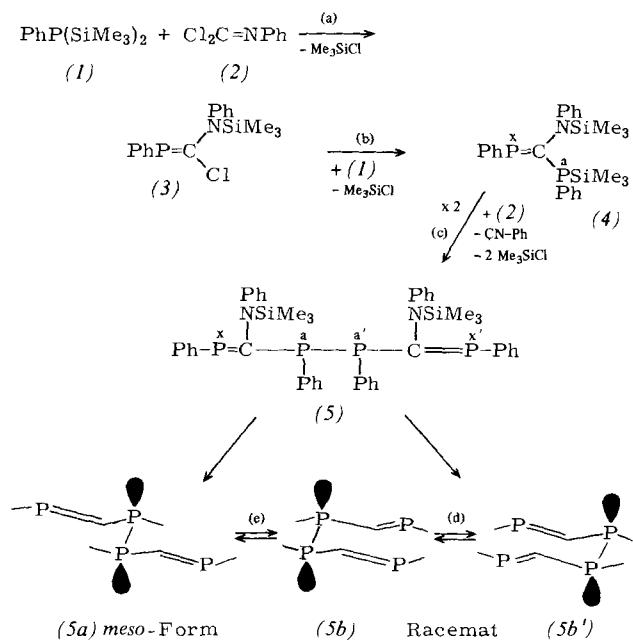
- [3] (3) kristallisiert monoklin, Raumgruppe C2/c, mit den Gitterkonstanten $a=2403.7(30)$, $b=912.2(6)$, $c=1620.6(20)$ pm, $\beta=112.14(9)^\circ$, $V=3309.7 \cdot 10^6$ pm³; $Z=4$; $\rho_{\text{ber}}=1.27$ g/cm³. Es wurden 1274 unabhängige Reflexe gemessen (Syntex P21, ω -Scan, $T=173$ K); Strukturlösung mit konventionellen Methoden (Syntex-XTL), Verfeinerung bis $R_s=0.067$.
- [4] R. Appel, V. Barth, F. Knoll, I. Ruppert, Angew. Chem. 91, 936 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 11 (1979).
- [5] R. Appel, K. Geisler, H. F. Schöler, Chem. Ber. 110, 376 (1977).

Das erste 1,3,4,6-Tetraphospha-1,5-hexadien, ein Moleköl mit fluktuierenden Bindungen (identische Tetraphospha-Cope-Umlagerung) und Konfigurationsisomerie^[1]

Von Rolf Appel, Volker Barth, Fritz Knoll und Ingo Ruppert^[*]

Professor Kurt Issleib zum 60. Geburtstag gewidmet

Beim Studium der Reaktionen von Silylphosphanen mit Halogen-Kohlenstoff-Verbindungen haben wir jetzt auch Isocyaniddihalogenide wie (2) als Aza-Analoga des Phosgens mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphoran (1) umgesetzt. Wir erhofften vom Austausch des Sauerstoffs gegen die Iminofunktion eine Stabilisierung und daher mögliche Isolierung der vermuteten reaktiven Zwischenstufen (3) und (5), die sich im Falle der Umsetzung mit Phosgen^[2] nicht nachweisen ließen.



Wie erwartet reagiert (1) mit (2) in *n*-Pentan ausgehend vom Molverhältnis 2:1 unter Zweifachkondensation und 1,3-Silylverschiebung zum (Phosphinomethylen)phosphoran (4), das anhand seines signifikanten ^{31}P -NMR-Spektrums (AX-Typ) identifiziert, aber noch nicht analysenrein isoliert werden konnte. Bei der NMR-Untersuchung der Reaktion in Benzol tritt dicht neben dem X-Dublett von (4) ein zusätzliches ^{31}P -Signal bei $\delta=216$ auf, das allmählich wieder verschwindet und das wir der Zwischenstufe (3) zuordnen.

Bei der weiteren Einwirkung von Isocyaniddichlorid (2) fällt unter Abspaltung von Phenylisocyanid ein gelber Feststoff ($F_p=135$ °C) aus. Korrekte Elementaranalyse, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung und das in Abbildung

[*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. V. Barth, Dr. F. Knoll, Dr. I. Ruppert
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

1 wiederergegebene scharfe AA'XX'-³¹P{¹H}-Spektrum von (5a) bei 30 °C, insbesondere die (PP)-Kopplungsparameter und die charakteristische Tieffeldverschiebung des Methylenphosphan(X)-Teils (Tabelle 1), bestätigen die Konstitution eines Tetraphosphahexadiens (5).

Tabelle 1. ³¹P{¹H}-NMR-Daten der Methylenphosphane (Varian FT80A, 32.4 MHz, H₃PO₄ ext.).

(4) (C ₆ D ₆): δ = -39.0 [d, ² J(P ^a P ^a) = 78.9 Hz, P ^a], 213.8 [d, ² J(P ^a P ^x) = 78.9 Hz, P ^x]
(5a) (CD ₂ Cl ₂ , Raumtemp.): δ = -12.3 [P ^a], 258.0 [P ^x]; AA'XX'-Spektrum [7] mit ¹ J(P ^a P ^x) = 112.5, ² J(P ^a P ^x) = 157.4, ³ J(P ^a P ^x) = 24.6, ⁵ J(P ^a P ^x) = 38.6 Hz (Bezeichnung siehe Formelschema)
(5b) (CD ₂ Cl ₂ , -10 °C Koaleszenztemp.): δ = 115.7 (Maximum des Austausch-peaks); (CD ₂ Cl ₂ , -70 °C): δ = -3.2 [P ^a], 234.6 [P ^x]; AA'XX'-Spektrum [7] mit ¹ J(P ^a P ^a) = 150.9, ² J(P ^a P ^x) = 136.6, ³ J(P ^a P ^x) = 56.4, ⁵ J(P ^a P ^x) = 0.0 Hz

Da die Analyse (5) als einheitlich ausweist, muß das bei Raumtemperatur zusätzlich zu beobachtende Austauschsignal einer Spezies (5b) gleicher Zusammensetzung zugeordnet werden. Seine Individualisierung bei -70 °C zu einem weiteren AA'XX'-Multiplizitätsmuster (Abb. 1) zeigt, daß es

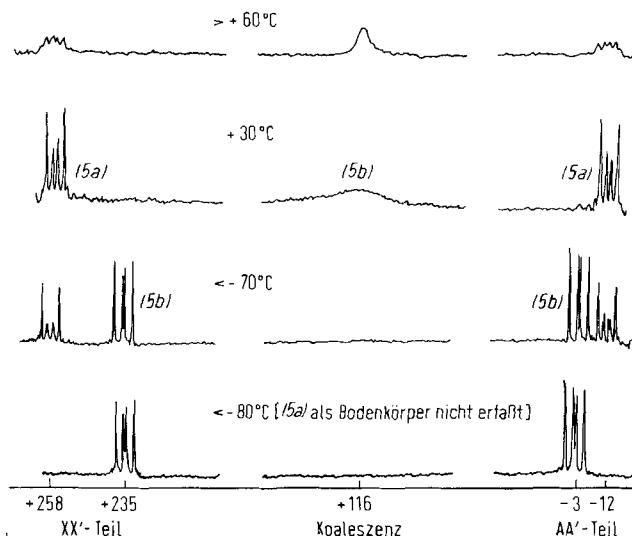


Abb. 1. Temperaturabhängiges ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von (5). Kopplungsparameter siehe Tabelle 1.

sich bei (5b) um ein diastereomeres Tetraphosphahexadien handelt. Da die Diphosphan(A)- und Methylenphosphan(X)-Signalgruppierung in Abhängigkeit von der Aufnahmetemperatur reversibel in der Mitte koaleszieren, nehmen wir an, daß (5b) – unabhängig von (5a) – eine identische Umlagerung erfährt^[3].

Das Gleichgewicht (d) ist die erste sigmatrope [3,3]-Verschiebung unter P-P-Bindungsbruch und -knüpfung sowie Wanderung von Phosphor-Kohlenstoff-p_π-p_π-Bindungen; sie entspricht völlig der entarteten Cope-Umlagerung im carbaanalogen 1,5-Hexadiensystem^[4].

Diphosphane mit dem Substitutionsmuster (XYP)₂ entstehen üblicherweise als 1:1-Mischung von meso-Form und Racemat, die ³¹P-NMR-spektroskopisch unterscheidbar sind^[5]. Auch der oxidative Verknüpfungsschritt (4) → (5) [Gl. (c)] führt statistisch zu einem äquimolaren Gemisch der Diastereomere (5a) und (5b). Unterhalb -80 °C kristallisiert (5a) langsam aus (vgl. Abb. 1) und kann durch Tief temperaturfiltration abgetrennt werden. Sowohl das an (5b) angereicherte Filtrat als auch unterhalb -80 °C erneut gelöstes (5a)

äquilibrieren oberhalb -70 °C schnell wieder zu Racemat und meso-Form [Gleichgewicht (e)]. – Versuche, mit chiralen Verschiebungsreagentien (5a) als meso-Form und (5b) als Racemat zu identifizieren, brachten keinen Erfolg. Der schnelle Gleichgewichtsprozeß (d) an (5b) bei Raumtemperatur, einer Temperatur, bei der (5a) unbeeinflußt bleibt, spricht jedoch in Analogie zu den stereochemischen Voraussetzungen der Cope-Umlagerung für eine Reaktion aus der Konformation (5b/5b'), die nur im Racemat zu realisieren ist (vgl. Formelschema). Bei der gleichen bevorzugten trans-Stellung der nichtbindenden Elektronenpaare wird in der meso-Form die erforderliche Annäherung der reaktiven (P-C)-Zentren nicht erreicht. Dementsprechend zeigt dieses Diastereomer erst bei viel höherer Temperatur eine reversible Linienverbreiterung (Abb. 1, 60 °C), die bei weiterer Temperaturzunahme mit einer irreversiblen Zersetzung einhergeht. Dies läßt auf einen weiteren, energetisch anspruchsvolleren Umlagerungsprozeß, z. B. nach 180°-Torsion um die P-P-Achse in (5a), schließen^[6].

Eine eindeutige Zuordnung der Diastereomere und Klärung der Frage nach der (E,Z)-Substituentenanordnung an der C=P-Bindung ist von der Röntgen-Strukturanalyse einer Kristallfraktion, die nach Tief temperatur-³¹P-NMR-Analyse nur die (5a)-Form enthält, zu erwarten.

Die deutliche Reaktionsanalogie zwischen den multiplen Methylenphosphanen und entsprechenden Alkensystemen weist darauf hin, daß hier der (P-C)-Bindung kaum der von Methylenphosphoranen bekannte Ylid-Charakter zukommt, sondern sie vielmehr mit der olefinischen Doppelbindung zu vergleichen ist.

Eingegangen am 2. Juli 1979 [Z 323 b]

- [1] 19. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen. – 18. Mitteilung: R. Appel, V. Barth, M. Halsenberg, G. Huttner, J. von Seyerl, Angew. Chem. 91, 935 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 11 (1979).
- [2] R. Appel, V. Barth, Angew. Chem. 91, 497 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 469 (1979).
- [3] Die nach der Koaleszenzmethode bestimmte Aktivierungsenergie liegt mit ca. 10 kcal/mol deutlich unter der für andere (Hetero-)Cope-Umlagerungen gefundenen.
- [4] J. J. Gajewski, N. D. Conrad, J. Am. Chem. Soc. 100, 6268 (1978); zit. Lit.
- [5] Übersicht: J. B. Lambert, G. F. Jackson, D. C. Mueller, J. Am. Chem. Soc. 92, 3093 (1970).
- [6] Vgl. die Diskussion für ein Diaza-Cope-System von E. Goldschmitt, F. Vögtle, Chem. Exp. Didakt. 1, 335 (1975).
- [7] Unter Zugrundelegung dieser Parameter sind die experimentellen Spektren mit den simulierten („itercall“-Bruker) identisch.

Tetracarbanilanilidodichrom(n): Ein Schlüssel zum Verständnis der CrCr-Vierfachbindung^[**]

Von F. Albert Cotton, William H. Ilsley und Wolfgang Kaim^[*]

Zahlreiche Komplexe des Typs (1) sind seit der strukturellen Charakterisierung einer CrCr-Vierfachbindung in Cr₂(O₂CCH₃)₄(H₂O)₂^[1] hergestellt und röntgenographisch untersucht worden. Die Ergebnisse lassen eine strikte Klassifizierung der Verbindungen (1) in zwei deutlich verschiedene Gruppen zu: Komplexe mit vier η²-Carboxylatoliganden, Cr₂(O₂CR)₄, haben Cr⁴⁺-Cr-Bindungslängen von 2.283(2) bis 2.541(1) Å^[2]; in [Cr₂(CO₃)₄(H₂O)₂]⁴⁻ ist der Metall-Metall-Abstand mit 2.214(1) Å^[2c] etwas kürzer. Sämtliche Verbindungen dieser Art enthalten stark koordinierte axiale Liganden

[*] Prof. Dr. F. A. Cotton, Dr. W. H. Ilsley, Dr. W. Kaim
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, Texas 77843 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation unterstützt. – W. K. dankt dem Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für ein Liebig-Stipendium.