

Tabelle 1. Physikalische Daten der α -Amino-aldehyde (9a-h). Alle Verbindungen (9) ergaben korrekte Analysenwerte. In den Massenspektren traten die Ionen mit $m/e = M^+ - \text{CHO}$ immer als Basisfragmente auf.

	R ¹	R ²	NR ₂	Ausb. [%]	Fp [°C] Kp [°C/Torr]	¹ H-NMR [δ_{CHO}]
(9a)		(CH ₂) ₅	Piperidino	70	30	9.32 [a]
(9b)		(CH ₂) ₅	N(CH ₃) ₂	50	42/0.1	9.34 [a]
(9c)	CH ₃	CH ₃	Piperidino	77	40/0.1	9.36 [a]
(9d)	CH ₃	CH ₃	Morpholino	64	69/4	9.31 [b]
(9e)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Piperidino	74	81/3	9.38 [b]
(9f)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Pyrrolidino	72	77/5	9.60 [a]
(9g)	C ₆ H ₅	CH ₃	N(CH ₃) ₂	83	62/0.01	9.33 [b]
(9h)	C ₆ H ₅	CH ₃	Piperidino	84	110/0.01	9.30 [b]

[a] 100 MHz in CDCl₃. [b] 60 MHz in CDCl₃.

p-toluolsulfonamid^[8]. In den resultierenden Aminen (6) ist der dialkylierte Stickstoff das bessere Nucleophil, so daß über Aziridinumsalze des Typs (7) *N*-tosylierte „*N,O*-Halbacetale“ (8) entstehen, die durch Abspaltung von Tosylamid die α -Dialkylamino-aldehyde (9a-h) bilden.

Die Umlagerung (6) → (8) verläuft intramolekular, da auch in Gegenwart konkurrierender Amine nur (9) entsteht.

Da die Reaktion von Ketonen mit *N*-alkylierten Lithioaminomethyl-phosphonaten direkt zu Enaminen α -verzweigter Aldehyde führt^[9] und da Hexopyranosid-n-ulosen ($n=2-4$) gut zugänglich sind, könnte die Reaktion (2) → (9) mit Enaminen von C-Formyl-verzweigten Hexopyranosiden zu Kohlenhydraten mit $>\text{N}-\text{C}-\text{R}$ -Verzweigung führen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

0.04 mol (2) und 0.05 mol Chloramin-T·3H₂O werden 3.5–20 h in 140 ml CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur gerührt (chromatographische Kontrolle). Das Filtrat wird zweimal mit je 200 ml 4proz. NaOCl- und einmal mit 200 ml halbgesättigter NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert.

Eingegangen am 9. Juli 1979 [Z 336]

- [1] K. B. Sharpless, A. O. Chong, K. Oshima, J. Org. Chem. 41, 177 (1976).
- [2] A. O. Chong, K. Oshima, K. B. Sharpless, J. Am. Chem. Soc. 99, 3402 (1977); E. Herranz, K. B. Sharpless, J. Org. Chem. 43, 2544 (1978).
- [3] I. Dyong, G. Schulte, Q. Lam-Chi, H. Friege, Carbohydr. Res. 68, 257 (1979); I. Dyong, N. Jersch, Chem. Ber. 112, 1849 (1979); I. Dyong, N. Jersch, Q. Lam-Chi, ibid. 112, 1859 (1979).
- [4] I. Dyong, J. Weigand, unveröffentlicht.
- [5] L. Duhamel, J.-M. Poirier, Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, 329.
- [6] Präparative Darstellung von β -Halogen-iminium-halogeniden aus Ketonen: W. Seufert, F. Effenberger, Chem. Ber. 112, 1670 (1979).
- [7] L. Duhamel, P. Duhamel, C. Collet, A. Häider, J.-M. Poirier, Tetrahedron Lett. 1972, 4743.
- [8] F. Ruff, A. Kucsmann, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1975, 509; K. Tsujihara, N. Furukawa, K. Oae, S. Oae, Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 2631 (1969).
- [9] E. K. Fields, J. Am. Chem. Soc. 74, 1528 (1952); S. F. Martin, R. Gompper, J. Org. Chem. 39, 2814 (1974).

Struktur des Dicyanphosphid-Ions im Kronenether-Natriumsalz^[**]

Von William S. Sheldrick, Jürgen Kroner, Franz Zwaschka und Alfred Schmidpeter^[*]

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Dicyanphosphid P(CN)₂ entsteht bei der Reduktion von Phosphortricyanid z. B. mit [18]Krone-6-Natriumdiethylphosphit in Tetrahydrofuran^[1]. Dabei kristallisiert NaP(CN)₂ mit Kronenether und Tetrahydrofuran im Molverhältnis 1:1:1. Die Röntgen-Strukturanalyse^[2] zeigt, daß

sich im Kristallgitter vergleichbar große positiv (1) und negativ (2) geladene Einheiten gegenüberstehen. Sie werden jeweils von einem, auf einem kristallographischen Inversionszentrum (0.5, 0, 0.5 bzw. 0, 0.5, 0.5) befindlichen, kronenether-umringten Natriumkation gebildet, das *trans*-ständig noch zwei weitere Liganden, nämlich zwei *O*-koordinierte Tetrahydrofuranmoleküle bzw. zwei *N*-koordinierte Dicyanphosphidionen aufnimmt (Abb. 1)^[3]. Letztere nehmen dabei statistisch mit Besetzungsfaktoren von 0.42 bzw. 0.58(1) zwei verschiedene Lagen ein (Abb. 1, (2) untere Ansicht). In (1) wie in (2) umgeben die Ligandatome das Na⁺-Ion angenähert in einer (stumpfen, vgl. Bindungslängen, Abb. 1) hexagonalen Bipyramide. Infolge der alternierenden Abweichungen des Kronenethersauerstoffs von der mittleren NaO₆-Ebene (O(1') – 16.3, O(4') 16.2, O(7') – 16.1; O(1) – 17.2, O(4) 17.0, O(7) – 17.4) ist sie deutlich zum Skalenoeeder verzerrt, in (2) außerdem durch die Schrägstellung der NP-Achse.

Die Optimierung aller Bindungsparameter im STO-3G-Verfahren^[4] ergibt für das P(CN)₂[–]-Ion die Vorhersage eines planaren Molekülgerüsts mit den in Abbildung 2a angegebenen Bindungslängen und -winkeln. Die PCN-Einheiten sind leicht nach außen gewinkelt^[5]. Die berechneten Nettoladungsdichten zeigen, daß die Anionenladung vollständig auf die beiden Cyanreste verteilt ist und der Phosphor davon frei bleibt. Der hohen Population auf N entspricht die (ladungskontrollierte) *N*-Koordination von P(CN)₂[–] an Na⁺ in der hier beschriebenen Struktur^[6,7].

[*] Priv.-Doz. Dr. W. S. Sheldrick
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim
Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dr. J. Kroner, Dipl.-Chem. F. Zwaschka
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] 3. Mitteilung über Cyanphosphorverbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. Mitteilung: A. Schmidpeter, F. Zwaschka, Angew. Chem. 91, 441 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 411 (1979).

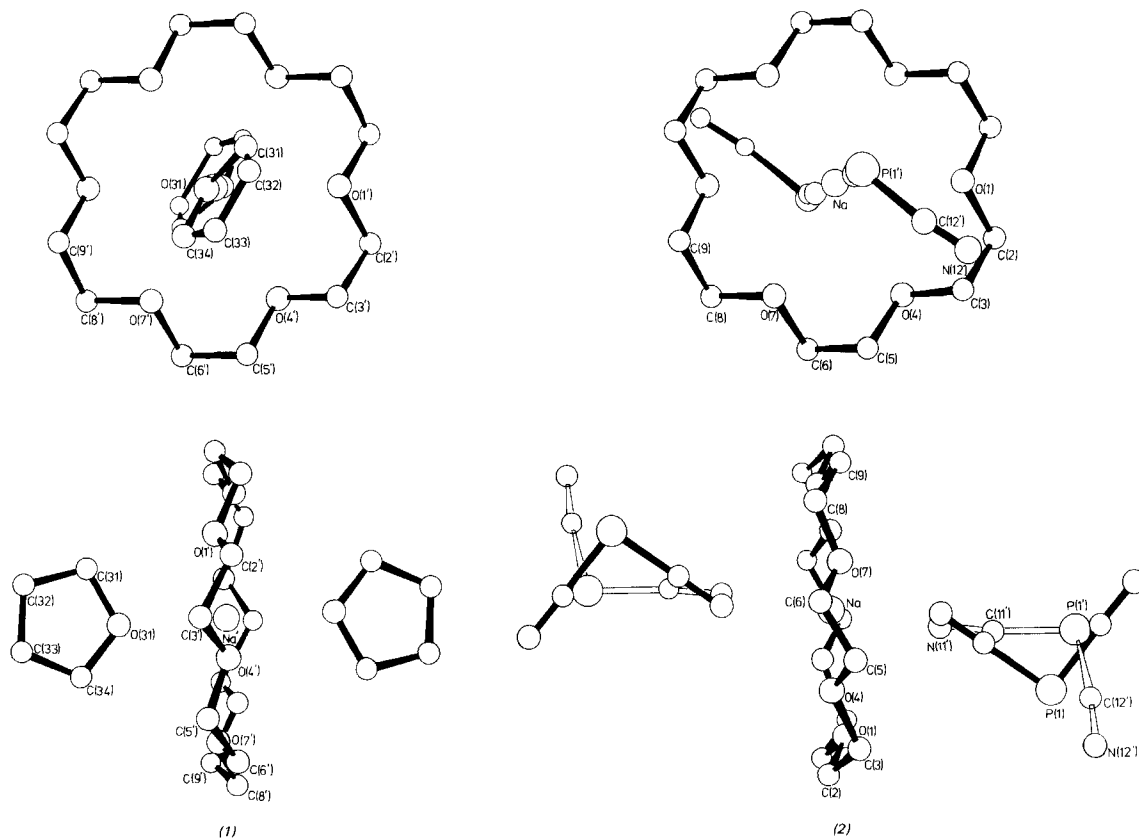


Abb. 1. Ansicht der $\{[18]\text{Krone-6-Na}(\text{Tetrahydrofuran})_2\}^+$ - (1) und der $\{[18]\text{Krone-6-Na}[\text{P}(\text{CN})_2]_2\}^-$ -Einheit (2) senkrecht (oben) sowie parallel zur Kronenether-Ebene (unten).

Abstände [pm]				Apex-(Na bzw. Na')-Äquator-Winkel [°]			
Na' O(31)	236.4(7)	Na N(11)	244(2)		O(31)	N(11)	N(11')
Na' O(1')	271.2(5)	Na N(11')	248(2)	O(1 bzw. 1')	88.8(2)	81.9(4)	75.0(5)
Na' O(4')	273.9(5)	Na O(1)	277.5(2)	O(4 bzw. 4')	92.3(2)	87.5(4)	89.6(5)
Na' O(7')	279.1(4)	Na O(4)	277.9(6)	O(7 bzw. 7')	83.3(2)	84.9(4)	94.0(6)
		Na O(7)	273.2(7)				

Die berechnete Struktur wird durch die Röntgen-Strukturanalyse im wesentlichen bestätigt (vgl. Abb. 2b). Allerdings sind die ermittelten Werte für das $\text{P}(\text{CN})_2^-$ -Ion wegen dessen Fehlordnung mit höheren Standardabweichungen behaftet als normal. Insbesondere wegen Überlappungen der fehlgeordneten Atome C(11) und C(11') bzw. N(11) und N(11') sind die Abstände $\text{P}(1)-\text{C}(11)$ [$\text{P}(1')-\text{C}(11')$] und $\text{Na}-\text{N}(11)$ [$\text{Na}-\text{N}(11')$] sowie die Winkel $\text{P}(1)-\text{C}(11)-\text{N}(11)$ [$\text{P}(1')-\text{C}(11')-\text{N}(11')$] mit Vorbehalt

zu betrachten (siehe Verfeinerungsbedingungen^[2]). Bemerkenswerterweise weichen die $\text{P}(\text{CN})_2^-$ -Parameter kaum von denen des $\text{P}(\text{CN})_3$ (PC 178, CN 115 pm; CPC 93, PCN 172°)^[8] ab. Lediglich die PC-Bindungen erscheinen – auch gegenüber der Berechnung – etwas verkürzt, und der CPC-Winkel von 95(1)° ist nicht – wie für ein Phosphid zu erwarten – enger, sondern etwas weiter als in $\text{P}(\text{CN})_3$. Beides spricht für eine verstärkte Ladungsdelokalisierung in die Cyanreste. Die PCN-Winkel entsprechen dem berechneten, sind jedoch nicht coplanar.

Eingegangen am 18. Mai,
ergänzt am 13. Juli 1979 [Z 321a]

CAS-Registry-Nummern:
(1): 71888-48-7 / (2): 71888-47-6.

[1] A. Schmidpeter, F. Zwaschka, Angew. Chem. 89, 747 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 704 (1977).

[2] Triklone Kristalle, $\text{P}\bar{1}$, $a=944.2(2)$, $b=1638.1(3)$, $c=815.6(3)$ pm, $\alpha=90.29(3)$, $\beta=92.01(3)$, $\gamma=72.81(2)^\circ$, $V=1204.4(4)\cdot 10^6$ pm³, $Z=2$, $\rho_{\text{ber}}=1.22$ g cm⁻³. Die Struktur wurde für 1402 unabhängige Reflexe ($I \geq 2.0\sigma(I)$, $\text{MoK}\alpha$, Syntex-P2₁-Diffraktometer) zu $R=0.083$, $R_w=0.075$ verfeinert. Der Verfeinerung liegt für das fehlgeordnete $\text{P}(\text{CN})_2^-$ folgendes Modell zugrunde: $d[\text{C}-\text{N}]=115.5 \pm 0.1$ pm, $d[\text{P}(1)-\text{C}(11)]=d[\text{P}(1')-\text{C}(11')]\pm 0.1$ pm, $d[\text{P}(1)-\text{C}(12)]=d[\text{P}(1')-\text{C}(12')]\pm 0.1$ pm, $d[\text{C}(11)\cdots\text{C}(12)]=d[\text{C}(11')\cdots\text{C}(12')]\pm 1$ pm, $d[\text{P}(1)\cdots\text{N}(11)]=d[\text{P}(1')\cdots\text{N}(11')]\pm 1$ pm, $d[\text{P}(1)\cdots\text{N}(12)]=d[\text{P}(1')\cdots\text{N}(12')]\pm 1$ pm.

[3] Ein (1)-analoger positiv geladener (sowie ein neutraler) hexagonal-bipyramidalen Na-Komplex kommt in Dibenzo-[18]krone-6-NaBr(H₂O)₂ vor, ein (2)-analoger negativ geladener war hingegen bisher nicht bekannt. Vgl. N. A. Bush, M. R. Truter, J. Chem. Soc. B 1971, 1440.

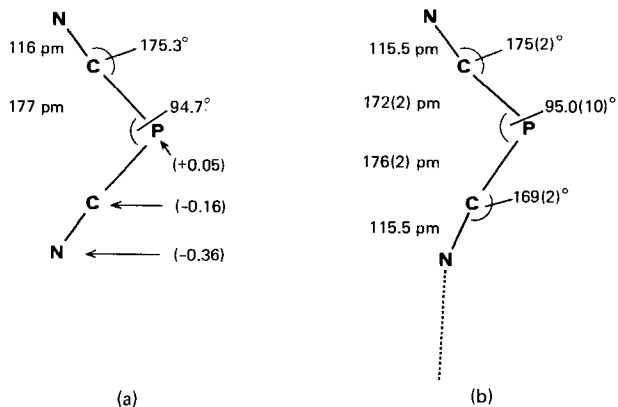


Abb. 2. Bindungslängen und -winkel (sowie Nettoladungsdichten) im Dicyanophosphid-Ion a) berechnet [STO-3G], b) aus der Strukturbestimmung (Mittelwerte nach dem angegebenen Verfeinerungsmodell [2]).

- [4] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969); 3d-Orbitale wurden im Basissatz nicht berücksichtigt.
 [5] Gleiches gilt auch für das isoelektronische S(CN)₂; vgl. P. Rosmus, H. Sta-fast, H. Bock, Chem. Phys. Lett. 34, 275 (1975).
 [6] Auch SCN⁻ ist an Alkalimetallionen regelmäßig N-koordiniert, obwohl hier (wieder nach STO-3G) der Schwefel (Nettoladungsdichte -0.40) einen nur wenig geringeren Anteil an der Anionenladung hat als der Stickstoff (-0.45).
 [7] Die Methylierung erfolgt dagegen am Phosphor [1].
 [8] K. Emerson, D. Briton, Acta Crystallogr. 17, 1134 (1964).

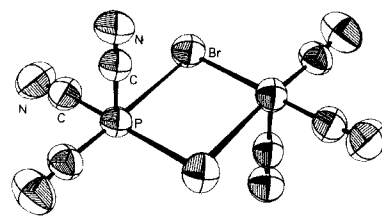


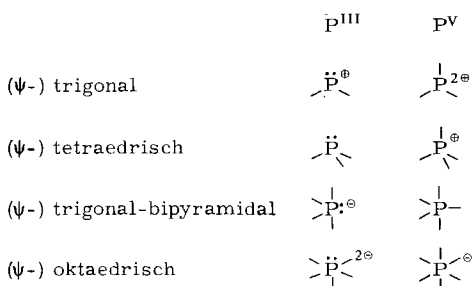
Abb. 1. Struktur des Anions $[P_2(CN)_6Br_2]^{2-}$ im Kristall.

Fünffach koordinierter dreiwertiger Phosphor im Tricyanobromo- und -iodophosphat(III)-Ion^[**]

Von William S. Sheldrick, Franz Zwaschka und Alfred Schmidpeter^[*]

Professor Kurt Issleib zum 60. Geburtstag gewidmet

Hochzählige Koordinationspolyeder werden von der höheren Oxidationsstufe eines Elements selbstverständlich leichter erreicht als von der niedrigeren. In einer kürzlich erschienenen Klassifizierung der Phosphorverbindungen^[1] sind von den möglich erscheinenden Phosphorkoordinatio-



für P^{III} – anders als für P^V – nur die beiden ersten aufgeführt. Die dritte sollte in den jüngst dargestellten Cyanohalogenophosphaten(III)^[2] verwirklicht sein. Bei der strukturellen Untersuchung zweier Prototypen, der Kronenether-Alkalimetal-salze NaP(CN)₃Br und NaP(CN)₃I, haben wir nun überraschend gefunden, daß die Phosphorkoordination infolge Dimerisierung des Anions sogar noch darüber hinausgeht und die ersten Beispiele einer pseudo-(ψ-)oktaedrischen Phosphat(III)-Spezies vorliegen^[3].

Die beiden Verbindungen kristallisieren isomorph in der Raumgruppe C_{mc} mit vier Dimer-Formeleinheiten in der Elementarzelle^[4]. Das Kation zeigt kristallographische C_{2h}-, das Anion C_{2h}-Symmetrie. Im Kation ist Na⁺ von [18]Krone-6 und senkrecht dazu von zwei Tetrahydrofuranmolekülen achtfach O-koordiniert (wie im Fall des kronenether-komplexierten NaP(CN)₂)^[5]; einer der THF-Liganden ist um eine Spiegelebene fehlgeordnet.

Die Koordination des Phosphors im Anion (Abb. 1) läßt sich durch ein Oktaeder beschreiben, das von drei facialem Cyangruppen, zwei Halogenatomen X und dem freien Elektronenpaar gebildet wird; über eine gemeinsame X₂-Kante sind zwei dieser ψ-Oktaeder so miteinander verknüpft, daß

sich die apicalen Cyangruppen in *trans*-Stellung befinden. Kantenverknüpfte ψ-Oktaeder wurden bisher nur bei Bi₂Cl₆^{-[6]} und im Schichtverband von SbS₂^{-[7]} entdeckt; auch in diesen Fällen haben die apicalen Liganden *trans*-Anordnung^[8].

Tabelle 1. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] des Anions in [C₁₂H₂₄O₆Na(OC₄H₈)₂]₂[P₂(CN)₆X₂] und von P(CN)₃ (Mittelwerte) zum Vergleich [9]. Abweichungen [pm] für P sowie N von der C₂X₂-Basisebene (entgegen der Apexrichtung).

	X = Br	X = I	P(CN) ₃
PX	305.8(1)	326.2(3)	
PC basal	182.3(6)	183.5(13)	178.8(28)
apical	181.0(8)	184.6(18)	
CN basal	112.5(8)	112.7(13)	114.9(45)
apical	112.8(10)	110.6(16)	
PXP	80.1(1)	82.0(1)	
XPX	99.9(1)	98.1(1)	
XPC basal	84.4(2)	85.2(4)	
apical	83.5(1)	84.3(3)	
CPC basal	91.0(4)	91.3(8)	93.5(20)
apical	92.9(2)	92.7(5)	
PCN basal	173.5(5)	172.3(11)	171.6(30)
apical	179.8(2)	179.2(15)	
P	8.1	6.6	
N	7.6	10.7	

Wie aufgrund der Elektronenpaarabstoßung zu erwarten, liegt das Phosphoratom etwas unterhalb der Ebene der Pyramidenbasis (Tabelle 1). Die basalen PCN-Gruppen sind so abgewinkelt, daß ihre N-Atome ebenfalls nach unten aus dieser Ebene heraustreten. Die apicale PCN-Gruppe ist hingegen linear und etwas in Richtung auf die Verknüpfungskante geneigt. Während in ψ-Oktaedern die apicale Bindung sonst regelmäßig kürzer ist als die äquatorialen Bindungen, unterscheiden sich die PC-Abstände hier nicht signifikant.

In Einklang mit seiner Synthese^[2] kann man das P₂(CN)₆X₂²⁻-Ion als zwei durch eine Halogenid-Doppelbrücke verbundene P(CN)₃-Moleküle auffassen. Tatsächlich weichen die P(CN)₃-Einheiten darin sowohl für X = Br, als auch für X = I nur wenig vom freien P(CN)₃ ab (Tabelle 1): So verengen sich die CPC-Winkel nur um etwa 1°. Die PC-Bindungen werden um durchschnittlich 4 pm länger, die CN-Bindungen um durchschnittlich 3 pm kürzer, weisen also auf eine schwächere Bindung zwischen P und CN hin. Die Abstände von P zu X sind erheblich größer als bei allen bisher bekannten PX-Bindungen, ihr Wert entspricht ungefähr der Mitte zwischen der Einfachbindungslänge in PX₃ (X = Br: 222, X = I: 243 pm) und der Summe der Van-der-Waals-Radien (X = Br: 385, X = I: 405 pm). Offensichtlich kommt die für P^{III} unerwartet hohe Koordinationszahl 5 weniger durch eine starke PX-Bindung als vielmehr aufgrund des geringen dafür erforderlichen Reorganisationsaufwands zustande (die ψ-oktaedrische Struktur des Dimers mit CPC-Winkeln von ideal 90° sollte günstiger sein als die ψ-trigonal-bipyramidale des Monomers mit ideal zweimal 90° und einmal 120°).

Für die festen P(CN)₃X-Salze finden wir δ³¹P = -177 (X = Br) und -168 (X = I); in Lösung ändern sich diese

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. F. Zwaschka
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Priv.-Doz. Dr. W. S. Sheldrick
 Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH
 Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

[**] 4. Mitteilung über Cyanphosphorverbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: [5].