

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	Piperidino	77	40/0.1	9.36 [a]
(9d)	CH ₃	Morpholino	64	69/4	9.31 [b]
(9e)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	74	81/3	9.38 [b]
(9f)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	72	77/5	9.60 [a]
(9g)	C ₆ H ₅	CH ₃	83	62/0.01	9.33 [b]
(9h)	C ₆ H ₅	CH ₃	84	110/0.01	9.30 [b]

[a] 100 MHz in CDCl_3 , [b] 60 MHz in CDCl_3 .

p-toluolsulfonamid^[8]. In den resultierenden Aminalen (6) ist der dialkylierte Stickstoff das bessere Nucleophil, so daß über Aziridiniumsalze des Typs (7) *N*-tosyierte „*N,O*-Halbacetale“ (8) entstehen, die durch Abspaltung von Tosylamid die α -Diakylamino-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 Lithio-aminomethyl-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 CH_2Cl_2 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 verminderter 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 Keton-enaminen: W. Seufert, F. Effenberger, Chem. Ber. 112, 1670 (1979).
- [7] L. Duhamel, P. Duhamel, C. Collet, A. Haider, J.-M. Poirier, Tetrahedron Lett. 1972, 4743.
- [8] F. Ruff, A. Kucsman, 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 Dicyanophosphid-Ions im Kronenether-Natriumsalz^[**]

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

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Dicyanophosphid $\text{P}(\text{CN})_2^-$ entsteht bei der Reduktion von Phosphortricyanid z. B. mit [18]Krone-6-Natriumdiethylphosphit in Tetrahydrofuran^[1]. Dabei kristallisiert $\text{NaP}(\text{CN})_2$ 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 Dicyanophosphidionen 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 angenehrt in einer (stumpfen, vgl. Bindungslängen, Abb. 1) hexagonalen Bipyramide. Infolge der alternierenden Abweichungen des Kronenethersauerstoffs von der mittleren NaO_6 -Ebene ($\text{O}(1') - 16.3$, $\text{O}(4') 16.2$, $\text{O}(7') - 16.1$; $\text{O}(1) - 17.2$, $\text{O}(4) 17.0$, $\text{O}(7) - 17.4$) ist sie deutlich zum Skalenoeder verzerrt, in (2) außerdem durch die Schrägstellung der NP-Achse.

Die Optimierung aller Bindungsparameter im STO-3G-Verfahren^[4] ergibt für das $\text{P}(\text{CN})_2^-$ -Ion die Vorhersage eines planaren Molekülgerüstes mit den in Abbildung 2a angegebenen Bindungslängen und -winkeln. Die PCN-Einheiten sind leicht nach außen gewinkelt^[5]. Die berechneten Netto-ladungsdichten 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 $\text{P}(\text{CN})_2^-$ 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 Cyanophosphorverbindungen. 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).

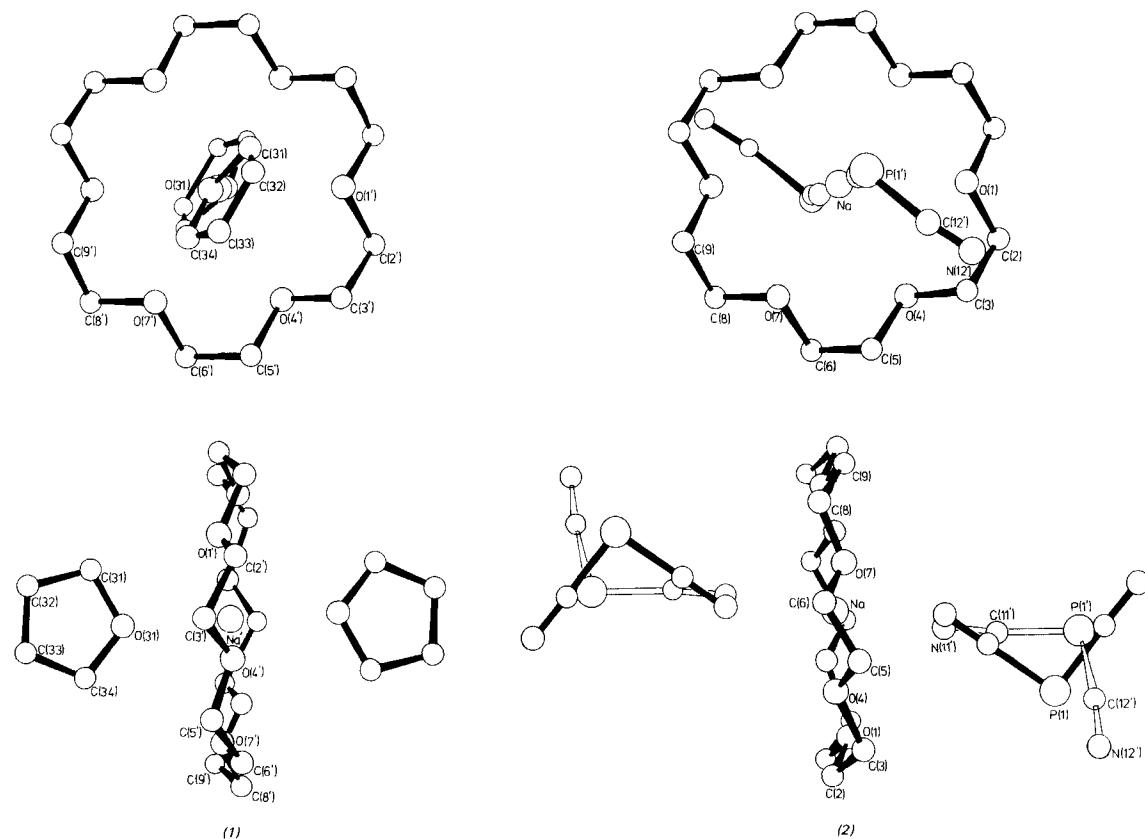


Abb. 1. Ansicht der $\{[18]\text{Krone-6-Na}(\text{Tetrahydrofuran})_2\}^+$ - (1) und der $\{[18]\text{Krone-6-Na}[\text{P}(\text{CN})_2]_2\}^-$ -Einheit (2) senkrecht (oben) sowie parallel zur Kronenether-Ebene (unten).

Abstände [pm]		Apex-(Na bzw. Na^+)-Äquator-Winkel [$^\circ$]		
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)	88.8(2) 81.9(4) 75.0(5)
Na' O(4')	273.9(5)	Na O(1)	277.5(2)	O(1 bzw. 1') 92.3(2) 87.5(4) 89.6(5)
Na' O(7')	279.1(4)	Na O(4)	277.9(6)	O(4 bzw. 4') 83.3(2) 84.9(4) 94.0(6)
		Na O(7)	273.2(7)	O(7 bzw. 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) $^\circ$ 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 Cyanoreste. 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. Zwischka, Angew. Chem. 89, 747 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 704 (1977).
- [2] Trikline Kristalle, P^{\ddagger} , $a=944.2(2)$, $b=1638.1(3)$, $c=815.6(3)$ pm, $\alpha=90.29(3)$, $\beta=92.01(3)$, $\gamma=72.81(2)$ $^\circ$, $V=1204.4(4) \cdot 10^6$ pm 3 , $Z=2$, $\rho_{\text{ber}}=1.22$ g cm $^{-3}$. Die Struktur wurde für 1402 unabhängige Reflexe ($I \geq 2.0\sigma(I)$, Mo $K\alpha$, Syntex-P2 $_1$ -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-bipyramidaler Na^+ -Komplex kommt in Dibenzo-[18]krone-6-NaBr(H $_2$ O) $_2$ vor, ein (2)-analoger negativ geladener war hingegen bisher nicht bekannt. Vgl. N. A. Bush, M. R. Truter, J. Chem. Soc. B 1971, 1440.

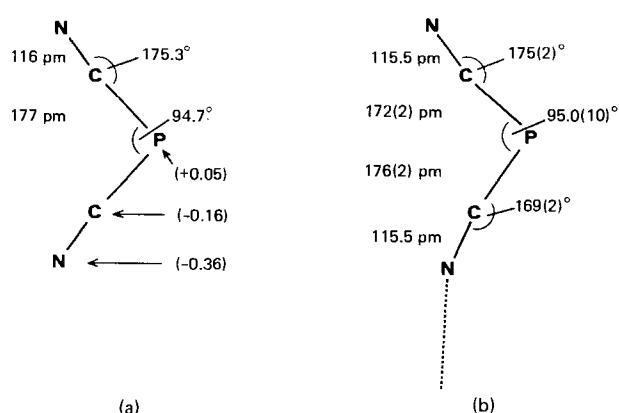


Abb. 2. Bindungsabstände und -winkel (sowie Nettoladungsdichten) im Dicyanophosphid-Ion a) berechnet [STO-3G], b) aus der Strukturbestimmung (Mittelwerte nach dem angegebenen Verfeinerungsmodell [2]).

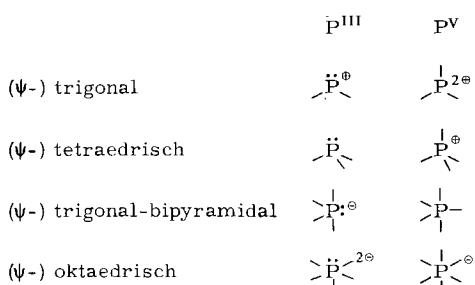
- [4] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969); 3d-Orbitale wurden im Basisatz nicht berücksichtigt.
 [5] Gleichtes gilt auch für das isoelektronische $S(CN)_2$; vgl. P. Rosmus, H. Stäfert, H. Bock, Chem. Phys. Lett. 34, 275 (1975).
 [6] Auch SCN^- ist ein Alkalimetallionen 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. Britton, Acta Crystallogr. 17, 1134 (1964).

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 Phosphorkoordinationsen



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-Alkalimetallsalze $NaP(CN)_3Br$ 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 $Cmca$ mit vier Dimer-Formeleinheiten in der Elementarzelle^[4]. Das Kation zeigt kristallographische C_h -, das Anion C_{2h} -Symmetrie. Im Kation ist Na^+ von [18]Krone-6 und senkrecht dazu von zwei Tetrahydrofuranmolekülen achtsach *O*-koordiniert (wie im Fall des kronenetherkomplexierten $NaP(CN)_2$ ^[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 *facialen* Cyangruppen, zwei Halogenatomen X und dem freien Elektronenpaar gebildet wird; über eine gemeinsame X_2 -Kante sind zwei dieser ψ -Oktaeder so miteinander verknüpft, daß

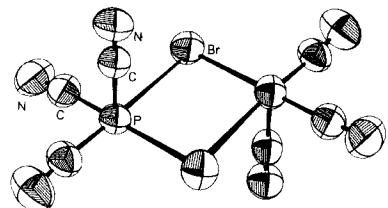


Abb. 1. Struktur des Anions $[P_2(CN)_6X_2]^{2-}$ im Kristall.

sich die apicalen Cyangruppen in *trans*-Stellung befinden. Kantenverknüpfte ψ -Oktaeder wurden bisher nur bei Bi_2Cl_8 ^[6] und im Schichtverband von SbS_2 ^[7] entdeckt; auch in diesen Fällen haben die apicalen Liganden *trans*-Anordnung^[8].

Tabelle 1. Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] des Anions in $[C_{12}H_{24}O_6Na(OC_4H_9)_2]_2[P_2(CN)_6X_2]$ und von $P(CN)_3$ (Mittelwerte) zum Vergleich [9]. Abweichungen [pm] für P sowie N von der C_2X_2 -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)	
apical	181.0(8)	184.6(18)	178.8(28)
CN basal	112.5(8)	112.7(13)	
apical	112.8(10)	110.6(16)	114.9(45)
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)	
apical	92.9(2)	92.7(5)	93.5(20)
PCN basal	173.5(5)	172.3(11)	
apical	179.8(2)	179.2(15)	171.6(30)
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 Verknüpfungsseite geneigt. Während in ψ -Oktaedern die apicale Bindung sonst regelmäßig kürzer ist als die äquatoriale Bindungen, unterscheiden sich die PC-Abstände hier nicht signifikant.

In Einklang mit seiner Synthese^[2] kann man das $P_2(CN)_6X_2^{2-}$ -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 PX_3 ($X = Br$: 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-Winkel von ideal 90° sollte günstiger sein als die ψ -trigonal-bipyramidal des Monomers mit ideal zweimal 90° und einmal 120°).

Für die festen $P(CN)_3X$ -Salze finden wir $\delta^{31}P = -177$ ($X = Br$) 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 Cyanophosphorverbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: [5].