

[IrH₅(PEt₃)₂] in 5 ml Methanol zugefügt. Nach Zusatz von 0.252 g (0.73 mmol) NaBPh₄ in 5 ml Methanol zu der gelben Lösung fielen 0.663 g (72%) gelbes, mikrokristallines (1a)-[BPh₄] aus, die aus CH₂Cl₂/CH₃OH umkristallisiert werden. – (2a) [BPh₄] wurde analog aus *trans*-[PtCl(H)(PEt₃)₂] erhalten.

Eingegangen am 26. März 1980 [Z 552]

- [1] R. Bau, R. G. Teller, S. W. Kirtley, T. F. Koetzle, *Acc. Chem. Res.* 12, 176 (1979).
- [2] G. Bracher, D. M. Grove, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* 91, 169 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 155 (1979), zit. Lit.
- [3] N. W. Alcock, O. W. Howarth, P. Moore, G. E. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1160.
- [4] J. P. C. M. Van Dongen, C. Masters, J. P. Visser, *J. Organomet. Chem.* 94, C 29 (1975).
- [5] R. Huis, C. Masters, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1796.
- [6] (1a) ist monoklin, Raumgruppe P2₁/a; $a = 20.578(3)$, $b = 15.046(3)$, $c = 18.222(3)$ Å, $\beta = 94.52(2)$ °, $Z = 4$. 6852 Reflexe ($d > 0.95$ Å) wurden mit einem automatischen Diffraktometer (Philips PW-1100) mit Cu_{Kα}-Strahlung gemessen. Die 5603 Reflexe mit $l > 3\sigma$ wurden zur Strukturbestimmung benutzt. Die Atomlagen wurden nach der Patterson-Fourier-Methode erhalten und bis $R = 9.1\%$ verfeinert.
- [7] M. Ciriano, M. Green, J. A. K. Howard, J. Proud, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 801.
- [8] R. H. Crabtree, H. Felkin, G. E. Morris, T. J. King, J. A. Richards, *J. Organomet. Chem.* 113, C 7 (1976).
- [9] J. P. Jesson in E. L. Muettterties: *Transition Metal Hydrides*. Marcel Dekker, New York 1971.

Photochemische reduktive *cis*-Eliminierung bei *cis*-Diazidobis(triphenylphosphoran)platin(II); Hinweise auf die Bildung von Bis(triphenylphosphoran)platin(0) und Hexaazabenzol^[**]

Von Arnd Vogler, Robin E. Wright und Horst Kunkely^[*]

Reduktive *cis*- und *trans*-Eliminierungen bei Übergangsmetallkomplexen finden nicht nur thermisch, sondern auch photochemisch statt. Dabei werden zwei Liganden X[⊖] oxidiert, die im ersten Schritt der Photoreaktion entweder als Radikale X[·] austreten oder sich direkt als neues energieärmeres Moleköl X₂ abspalten. Aus sterischen Gründen sollte bei *trans*-Eliminierungen die Bildung von Radikalen X[·] begünstigt sein, bei *cis*-Eliminierungen dagegen der Austritt von X₂. Beide Reaktionstypen wurden beobachtet. Bestrahlung von *trans*-[Pt(CN)₄(N₃)₂]²⁻ führt zu [Pt(CN)₄]²⁻ und N₃[·]-Radikalen, die durch ESR-Spektroskopie^[11] und Blitzlichtphotolyse^[12] nachgewiesen wurden. Dagegen photolysiert *cis*-[IrCl₂(PPh₃)₃] direkt zu [IrCl(PPh₃)₃] und H₂ ohne zwischenzeitliche Entstehung von H-Atomen^[13].

Wir konnten nun zeigen, daß auch der Komplex *cis*-[Pt(N₃)₂(PPh₃)₂] photochemisch unter *cis*-Eliminierung reagiert. Dabei wurden Hinweise gefunden, daß die Azidliganden als N₆-Moleköl (Hexaazabenzol, Cyclohexaazatrien) unter gleichzeitiger Bildung von [Pt(PPh₃)₂] abgespalten werden.

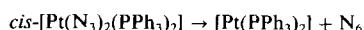
Die reduktive Photoeliminierung von [Pt(C₂O₄)PPh₃] war bereits bekannt. Der zweizähnige Oxalatligand wird zu CO₂ oxidiert. Daneben entsteht [Pt(PPh₃)₂], das allerdings nicht direkt, sondern nur als stabiles Dimer [Pt(PPh₃)₂]₂ nachgewiesen wurde^[4].

Bei Bestrahlung^[5] von *cis*-[Pt(N₃)₂(PPh₃)₂]^[6] in Lösungsmitteln wie Ethanol oder Tetrahydrofuran mit kurzwelligem Licht ($\lambda = 280$ nm)^[7] bei Raumtemperatur entstand unter N₂-Entwicklung ebenfalls [Pt(PPh₃)₂]. Um Aufschlüsse über

den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurden Tieftemperaturphotolysen durchgeführt. Zur Analyse der Photoprodukte in Gläsern organischer Lösungsmittel bei 77 K wurden ESR- und Lumineszenzspektroskopie herangezogen, die sich besonders gut zur Identifizierung von Platin(0)-phosphankomplexen eignen^[8].

Die Bestrahlung von *cis*-[Pt(N₃)₂(PPh₃)₂] und [Pt(C₂O₄)PPh₃)₂] in Ethanol oder Methyltetrahydrofuran bei 77 K führte zu Photoprodukten, die keinerlei ESR-Signale gaben, aber in beiden Fällen ein intensives Emissionsmaximum bei $\lambda = 445$ nm aufwiesen. Beim Erwärmen der photolierten Gläser auf Raumtemperatur entstand [Pt(PPh₃)₂]₂, das durch seine intensive rote Lumineszenz ($\lambda_{\text{max}} = 665$ nm) bei 77 K identifiziert wurde. Während bei der Tieftemperaturphotolyse des Oxalatkomplexes das organische Glas farblos blieb, trat beim Azidkomplex rasch eine Gelbfärbung auf (Absorptionsmaximum bei $\lambda = 380$ nm), die beim Erwärmen der Matrix unter gleichzeitiger N₂-Entwicklung sofort verschwand.

Wir schlagen aufgrund dieser Beobachtungen vor, daß die Photolyse des Azidkomplexes nach der Gleichung



verläuft. Oxalat- und Azidkomplex bilden ein gemeinsames, nur bei tiefen Temperaturen stabiles Photoprodukt (Emission bei $\lambda = 445$ nm), das nur [Pt(PPh₃)₂] sein kann. Beim Erwärmen und Schmelzen der Gläser entsteht daraus das stabile Dimer [Pt(PPh₃)₂]₂^[4]. Der reaktive Komplex [Pt(PPh₃)₂] wird bei vielen Reaktionen von Platin-triphenylphosphoran-Komplexen als Zwischenstufe angenommen, konnte aber bisher noch nicht gefaßt werden^[9]. Andere [Pt(PL₃)₂]-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Substituenten L wurden allerdings isoliert^[10].

Während die ESR-Spektren der Produkte der Tieftemperaturphotolyse von *trans*-[Pt(CN)₄(N₃)₂]²⁻ eindeutig zeigten, daß Azidradikale gebildet wurden^[11], konnte die Entstehung solcher Radikale aus *cis*-[Pt(N₃)₂(PPh₃)₂] nicht nachgewiesen werden. In Analogie zur H₂-Eliminierung aus *cis*-[IrCl₂(PPh₃)₃]^[13] nehmen wir daher an, daß die Azidliganden als N₆-Moleköl aus *cis*-[Pt(N₃)₂(PPh₃)₂] abgespalten werden. Die Gelbfärbung ($\lambda_{\text{max}} = 380$ nm) schreiben wir dem nur bei tiefen Temperaturen stabilen N₆ zu, das beim Erwärmen der Matrix zu N₂ zerfällt.

Zur Ergänzung wurden Blitzlichtphotolysen von *cis*-[Pt(N₃)₂(PPh₃)₂] in Ethanol und Methyltetrahydrofuran bei Raumtemperatur durchgeführt. Während der Nachweis auf N₃[·]-Radikale^[11] negativ verlief, wurde ein Zwischenprodukt beobachtet, das bei $\lambda = 380$ nm absorbiert und mit $k = 1.66 \times 10^2$ s⁻¹ nach einer Reaktion 1. Ordnung zerfällt (Abb. 1).

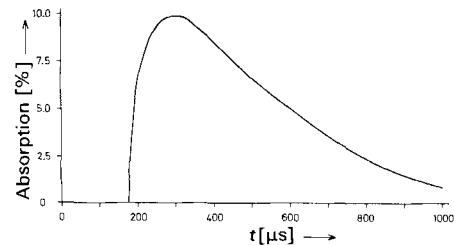


Abb. 1. Zerfallskurve eines Transients ($\lambda_{\text{Abs}} = 380$ nm) bei der Blitzlichtphotolyse von *cis*-[Pt(N₃)₂(PPh₃)₂] ($7 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in Ethanol; 900 J Blitzenergie.

Die mögliche Existenz von N₆ (Hexaazabenzol) wird in einigen theoretischen Arbeiten diskutiert^[12]. Die Labilität von N₆ beruht nach allgemeiner Ansicht darauf, daß die Resonanzstabilisierung eines aromatischen N₆-Ringes durch die

[*] Prof. Dr. A. Vogler, Dr. R. E. Wright, Dr. H. Kunkely
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Abstoßung der einsamen Elektronenpaare an den N-Atomen kompensiert wird. Aus einer Arbeit folgt, daß N₆ ohne Aktivierungsenergie zerfallen sollte^[12c]. Andere Rechnungen führen zu dem Schluß, daß N₆ geringfügig stabilisiert ist^[12b] und daher bei tiefen Temperaturen durchaus beständig sein kann.

Ein eingegangen am 7. November 1979 [Z 549]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] A. Vogler, A. Kern, J. Hüttermann, *Angew. Chem.* 90, 554 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 524 (1978); A. Vogler, A. Kern, B. Fußeder, *Z. Naturforsch. B* 33, 1352 (1978).
- [2] H. Kunkely, unveröffentlicht.
- [3] G. L. Geoffroy, R. Pierantozzi, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 8054 (1976).
- [4] D. M. Blake, C. J. Nyman, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 5359 (1970).
- [5] Alle photochemischen Untersuchungen wurden in sorgfältig getrockneten und O₂-freien Lösungsmitteln durchgeführt.
- [6] a) W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer, K. Feldl, *Chem. Ber.* 100, 2335 (1967); b) P. H. Kreutzer, K. T. Schorpp, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* 30, 544 (1975).
- [7] Langwellige Bestrahlung ($\lambda > 300$ nm) führt auch zu anderen Photoproducten.
- [8] R. F. Ziolo, S. Lipton, Z. Dori, *Chem. Commun.* 1970, 1124.
- [9] L. Abis, A. Sen, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 2915 (1978), zit. Lit.
- [10] S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto, K. Nakatsu, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 5850 (1976).
- [11] G. Ferraudi, J. F. Endicott, *Inorg. Chem.* 12, 2389 (1973).
- [12] a) M. H. Palmer, A. J. Gaskell, R. H. Findlay, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4659; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1974, 778; b) J. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4753 (1974); *Theor. Chim. Acta* 36, 37 (1974); c) M. S. J. Dewar, *Pure Appl. Chem.* 44, 767 (1975).

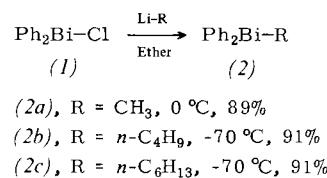
Die Diphenylbismutyl-Gruppe, eine neue potentielle Hilfsgruppe in der organischen Synthese^[**]

Von Fritz Steinseifer und Thomas Kauffmann^[*]

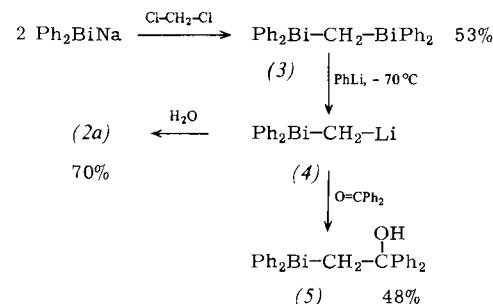
Elementorganische Gruppen haben als „mobile Funktionsgruppen“^[1] in der organischen Synthese erhebliche Bedeutung erlangt. Unsere folgenden Befunde legen nahe, daß auch die Diphenylbismutyl-Gruppe für diesen Zweck geeignet ist:

1. Alkyldiphenylbismutane (2), die unseres Wissens bisher nicht bekannt waren^[2], konnten wir in sehr guten Ausbeuten synthetisieren. Die Verbindungen (2) sind zwar luftempfindlich, aber thermisch überraschend stabil (Destillation bei 100–190 °C fast ohne Zersetzung) und im

Gegensatz zu Trialkylbismutanen nicht selbstentzündlich.



2. Die Einführung der Diphenylbismutyl-Gruppe in organische Verbindungen gelingt auch mit Ph₂BiNa sowie Ph₂Bi—CH₂Li (4). Der Ph₂Bi/Li-Austausch (3) → (4) läßt erkennen, daß die Diphenylbismutyl-Gruppe wie andere Organoschwermetallgruppen^[3] ein carbanionisches Zentrum stabilisieren kann.



3. Während die Halogenolyse von Alkyldiphenylarsanen oder -stibananen oder Alkyldiphenylseleniden (Alkyl=CH₂R) relativ hohe Temperaturen erfordert (z. B. Bromolyse 130 °C^[4], 220 °C^[5] bzw. 80 °C^[6]), werden die Alkyldiphenylbismutane bereits unterhalb 0 °C durch Halogene zerlegt. Brom und besonders Chlor spalten selektiv die Bi-Alkyl-Bindung, wie es für Anwendungen in der organischen Synthese günstig ist^[7].

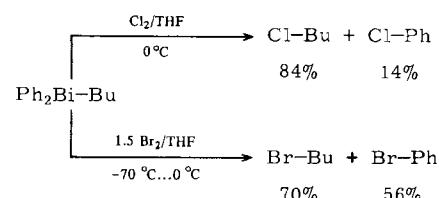


Tabelle 1. Physikalische Daten der neuen Verbindungen.

Verb.	Fp [°C] Kp [°C/Torr]	¹ H-NMR [b]	MS (m/e) [c]
(2a)	105–110/ 0.02	1.45 (s; 3H, CH ₃), 7.1–7.6 (m; 6H) und 7.6–8.0 (m; 4H, arom. H)	378 (M ⁺ , 0.1%), 363 (18), 316 (4), 301 (13), 286 (15), 224 (7), 209 (100), 154 (3), 77 (9)
(2b)	128–130/ 0.02	0.86 (t, J=7 Hz; 3H, CH ₃), 1.36 (sext, J=7 Hz; 2H, CH ₂ —CH ₃), 1.8–2.4 (m; 4H, Bi—CH ₂ —CH ₂), 7.1–7.6 (m; 6H) und 7.6–8.0 (m; 4H, aromat. H)	420 (M ⁺ , 0.3%), 364 (2), 363 (54), 343 (4), 287 (8), 286 (18), 266 (9), 209 (100), 78 (4)
(2c)	135–140/ 0.02	0.86 (t, J=6 Hz; 3H, CH ₃), 1.30 (m; 6H, (CH ₂) ₃ —CH ₃), 1.8–2.4 (m; 4H, Bi—CH ₂ —CH ₂), 7.1–7.6 (m; 6H) und 7.6–8.0 (m; 4H, aromat. H)	456 (0.06), 448 (M ⁺ , 0.3%), 371 (4), 364 (6), 363 (41), 294 (8), 287 (10), 286 (22), 209 (100), 154 (3), 85 (4)
(3)	91 [a]	2.70 (s; 2H, CH ₂), 7.1–7.6 (m; 12H) und 7.6–8.0 (m; 8H, aromat. H)	740 (M ⁺ , 0.003%), 649 (1), 495 (1), 363 (3), 286 (15), 209 (100), 154 (1)
(5)	118–120 [a]	2.2–2.5 (s; 1H, OH), 3.19 (s; 2H, CH ₂), 7.1–8.0 (m; 20H, aromat. H)	418 (16%), 406 (32), 380 (10), 364 (52), 363 (10), 303 (38), 287 (46), 286 (100), 225 (38), 209 (100)

[a] Aus Benzin (60–90 °C). [b] δ-Werte, in CDCl₃, TMS. [c] 70 eV.

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. F. Steinseifer
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[**] Neue Reagentien, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
– 15. Mitteilung: A. Rensing, K.-J. Echslar, Th. Kauffmann, *Tetrahedron Lett.* 1980, 2807.

4. Wie die Reaktionen (3) → (4) → (2a) zeigen, kann die Diphenylbismutyl-Gruppe – sofern die entstehende Lithiumverbindung stabilisiert ist – unter milden Bedingungen gegen Lithium oder Wasserstoff ausgetauscht werden^[8]. In der Kombination dieser günstigen Eigenschaften ist die Diphenylbismutyl-Gruppe bisher einzigartig.