

Beim *cis*-Lacton (1e) führt die außerordentlich sperrige Substitution zum Einfrieren der Rotation um die β - γ -Bindung: Bei 37°C weisen die beiden *o*-Methylgruppen des Mesitylrestes stark unterschiedliche $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen auf ($\delta_1 = 2.02$, $\delta_2 = 2.40$ in 1,2-Dichlorbenzol). Die beiden Singulets koaleszieren erst bei $124 \pm 1^\circ\text{C}$; daraus errechnet sich^[5] eine β , γ -Rotationsbarriere von 23.6 kcal/mol (98.6 kJ/mol), ein Wert, der sich beim Vergleich mit ähnlichen Systemen^[5] als ungewöhnlich hoch erweist. Im *trans*-Isomer (2e) absorbieren die *o*-Methylgruppen des Mesitylrestes hingegen isochron bei $\delta = 2.34$ (in 1,2-Dichlorbenzol).

Eingegangen am 28. Oktober 1980 [Z 740]

- [1] Siehe z. B. a) E. Eliel: Conformational Analysis. Wiley, New York 1965, S. 58 ff.; b) E. Eliel: Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 258 ff.
[2] Zur Äquilibrierung von 2-Thietanonen siehe S. D. Carter, R. J. Stoodley, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 92.
[3] Stereospezifische Synthese von (1) und (2): J. Mulzer et al., noch unveröffentlicht.
[4] Vgl. J. Mulzer, Th. Kerkemann, J. Am. Chem. Soc. 102, 3620 (1980).
[5] H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 219 (1970).

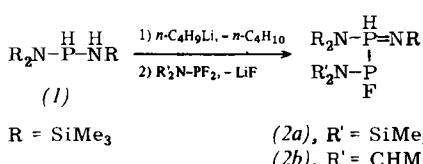
1,2 λ^3 ,3 λ^3 -Azadiphosphiridine^[**]

Von Edgar Niecke, Anke Nickloweit-Lüke und Reinholt Rüger^[1]

Kürzlich ist uns der Nachweis gelungen, daß sich Phosphorverbindungen vom Ylid- (A) und vom Dreiring-Typ (B) aus gemeinsamen Vorstufen erzeugen lassen^[1].



Die Möglichkeit einer Valenzisomerisierung in diesem System [durch Verringerung der Energiebarriere der Umwandlung (A) \rightarrow (B)] stimulierte Versuche zur Synthese des noch unbekannten PPN-Systems. Anders als bei den bisher beschriebenen Element-Phosphor-Stickstoff-Verbindungen, für die sich die Anordnung (A), X=N—, als energetisch günstiger erwies^[2], ist für ein Derivat mit X=N—, Y=P— eine Destabilisierung des „Homo-Allyl-Anion-Systems“ zu erwarten.

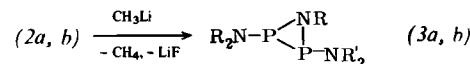


[*] Prof. Dr. E. Niecke, cand. d. L. A. Nickloweit-Lüke, Dr. R. Rüger
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, aus Mitteln des Landes Nordrhein-Westfalen sowie durch Chemikalienspenden der Bayer AG unterstützt.

Geeignete Vorstufen für Eliminierungen erhielten wir durch Metallierung des sekundären Aminophosphans (1)^[3] und anschließende Umsetzung mit Aminodifluorophosphananen. Diese Reaktion verläuft unter Knüpfung einer P—P-Bindung und Bildung der Phosphorane (2a) bzw. (2b)^[4].

Eine Base-induzierte „HF“-Eliminierung führt dann zu (3a) bzw. (3b), für die korrekte Elementaranalysen und Massenspektren^[5] erhalten wurden.



Aus den NMR-Daten (Tabelle 1) ergibt sich zweifelsfrei, daß es sich bei (3a) und (3b) um Azadiphosphiridine, also Verbindungen vom Typ (B), handelt. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man die cyclische Anordnung in (3a) an der chemischen Äquivalenz der beiden Phosphorkerne und in (3b) an der ähnlichen Lage der Signale ($\Delta\delta_{AB} = 7.8$); typisch ist auch die Hochfeldverschiebung der Signale. In den ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ergeben die Substituenten Pseudotriplets bzw. Pseudodoublets. Anders als beim entsprechend (3a) substituierten Diazadiphosphetidin $[\text{R}_2\text{N}-\text{P}-\text{NR}]_2$ ^[6] können die Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppen in (3a, b) frei rotieren; dies ist auf die sterische Entlastung im Dreiringsystem zurückzuführen.

Tabelle 1. ^{31}P -, ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der 1,2 λ^3 ,3 λ^3 -Azadiphosphiridine (3a) und (3b) [a].

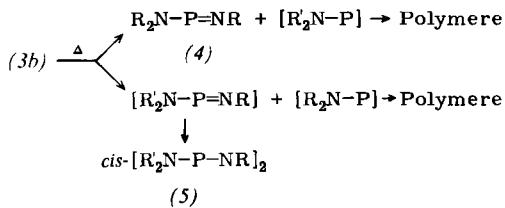
	(3a)	(3b)
$\delta(^{31}\text{P})$ ($^{1}\text{J}_{\text{PAPB}}$ [Hz])	-67.2	-71.1 (215) -78.9
$\delta(^1\text{H})$ ($ J_{\text{HP}} + J_{\text{HP}} $ bzw. $ J_{\text{HPA}} + J_{\text{Hpb}} $ [Hz])	0.22 (2.6)	0.23 [c]
PPN(SiMe ₃) ₂	0.25 (0.5)	0.25 [c]
P ₂ NSiMe ₃	—	2.87 (7)
PPNCH	—	1.13 [d]
PPNCMe [b]	—	1.05 [d]
PPNCMe [b]	—	—
$\delta(^{13}\text{C})$ ($ J_{\text{CP}} + J_{\text{CP}} $ bzw. $ J_{\text{CPA}} + J_{\text{CPB}} $ [Hz])	4.6 (14.4)	4.5 (12.5)
PPN(SiC ₃) ₂	2.4 (1.8)	1.8 (3.1)
P ₂ NSiC ₃	—	43.3 (18.3)
PPNC	—	23.8 (4.1)
PPNC [b]	—	24.2 (3.8)
PPNCC [b]	—	—
$\delta(^{29}\text{Si})$ ($ J_{\text{SiP}} + J_{\text{SiP}} $ bzw. $ J_{\text{SiPA}} + J_{\text{SiPB}} $ [Hz])	4.0 (14.0)	3.8 (9.6)
PPNSi ₂	4.7 (1.4)	4.8 (<1.0)
P ₂ NSi	—	—

[a] 30proz. Lösung in CDCl₃ mit H₃PO₄ als externem (^{31}P) oder TMS als internem Standard (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), 28 °C. [b] Anisochrone Methylgruppen in einer prochiralen Einheit. [c] Nicht aufgelöst. [d] $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz.

Die Konfiguration ist aus den NMR-Spektren nicht abzuleiten, jedoch sprechen Modellbetrachtungen für die sterisch begünstigte *trans*-Anordnung der Aminogruppen.

Bemerkenswert ist die hohe kinetische Stabilität von (3a), die sich aus der Anwesenheit von zwei sterisch und elektronisch stabilisierend wirkenden Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppen und der hohen Symmetrie des Moleküls erklärt^[7]. So bewirkt der Ersatz einer (Me₂Si)₂N- durch eine (Me₂CH)₂N-Gruppe eine deutliche Destabilisierung. Diese äußert sich in der oberhalb von 50 °C einsetzenden [2+1]-Cycloreversion von (3b), wobei sowohl [Bis(trimethylsilyl)amino(trimethylsilylimino)phosphan (4) als auch das Dimer (5) des Diisopropylamino(trimethylsilylimino)phosphans^[8] als nicht-polymere Produkte erhalten werden.

In der Reihe der Dreiring-Systeme vom Typ (B), X=P—^[9], sind die 1,2 λ^3 ,3 λ^3 -Azadiphosphiridine die ersten Verbindungen mit elektronegativem Element im Ring (Y=N—). Durch „push-pull“-Substituenten an den Phos-



phoratomen in (3) könnte ein derartiges Ringsystem gegenüber der offenen Ylid-Form (4), $X=N-$, $Y=P-$, destabilisiert werden.

Arbeitsvorschrift

8.5 g (30 mmol) (1) in 50 cm³ *n*-Hexan werden bei -80 °C mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium metalliert. Nach Zugabe von 30 mmol [Bis(trimethylsilyl)amino]- bzw. (Diisopropylamino)disfluorophosphoran wird die Lösung unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wird bei Eiswasser-Kühlung mit 30 mmol einer 5proz. Lösung von Methylolithium in Diethylether abermals metalliert und 24 h gerührt. Das nach Abziehen der Lösungsmittel verbleibende Rohprodukt (ca. 70% Ausbeute) wird durch wiederholte fraktionierende Destillation gereinigt^[10]. Man erhält 5.5 g (3a) (40% Ausbeute, Kp=112-115 °C/0.5 Torr) bzw. 3.7 g (3b) (35% Ausbeute, Kp=95-100 °C/0.5 Torr).

Eingegangen am 22. September 1980 [Z 727]

- [1] E. Niecke, W. Schoeller, D. A. Wildbredt, *Angew. Chem.* **93**, 119 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 131 (1981).
 - [2] Übersicht: E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* **23**, 395 (1975); E. Niecke, D. A. Wildbredt, *Chem. Ber.* **113**, 1549 (1980).
 - [3] E. Niecke, G. Ringel, *Angew. Chem.* **89**, 501 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 486 (1977). Anmerkung bei der Korrektur: Im Imino(methylen)phosphoran-System (*A*), $X=NR'$, $Y=CHR$, konnte kürzlich eine Valenzisomerisierung zum 1,2a³-Azaphosphorin beobachtet werden; E. Niecke, A. Seyer, D. A. Wildbredt, *Angew. Chem.*, im Druck.
 - [4] (2a): $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta=172.9$ ($\text{PF}-\text{PH}$), $J_{\text{PF}}=965$, $J_{\text{PP}}=276.5$, $J_{\text{PH}}=6.5$ Hz; -4.5 ($\text{PF}-\text{PH}$), $J_{\text{PH}}=425.5$, $J_{\text{PF}}=74.2$ Hz. - (2b): $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta=147.4$ ($\text{PF}-\text{PH}$), $J_{\text{PF}}=941$, $J_{\text{PP}}=199.5$, $J_{\text{PH}}=5$ Hz; -11.3 ($\text{PF}-\text{PH}$), $J_{\text{PH}}=429.5$, $J_{\text{PF}}=103.3$ Hz.
 - [5] (3a): MS (70 eV): $m/e=469$ (M^{\oplus} , 11%), 263 (M^{\oplus} , $-R_2\text{N}-\text{Me}$, 100).
 - [6] E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, *Angew. Chem.* **88**, 305 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 309 (1976).
 - [7] So ist auch das Azidiphosphorinid $[(\text{Me}_2\text{CH}_2\text{N}-\text{P}_2\text{NCMe}_3$ kinetisch stabil; E. Niecke, A. Nicklowitz-Lüke, R. Rüger, B. Krebs, H. Grawe, Z. Naturforsch., im Druck.
 - [8] O. J. Scherer, W. Gläbel, *Chem. Ber.* **110**, 3874 (1977).
 - [9] M. Baudler, 2nd Int. Symp. Inorg. Ring Systems, Göttingen 1978; M. Baudler, H. Jongebloed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **458**, 9 (1980), zit. Lit.
 - [10] Das thermolabile (3b) enthält immer geringe Verunreinigungen an (4) und (5).

Ein neuer Organometall-Cluster mit Ir_4C_2 -Gerüst und fluktuierenden Hydridobrücken^[**]

Von Jörn Müller, Helmuth Menig und Joachim Pickardt^[*]

Dimere (η^4 -Cyclodien)chloroiridium-Komplexe reagieren mit Isopropylmagnesiumhalogeniden in Gegenwart von Cyclodienen unter Bildung von Bis(η^4 -cyclodien)hydridoiridium-Verbindungen^[1], während in Gegenwart von Cyclotrienen (η^4 -Cyclodien)(η^5 -cyclodienyl)iridium-Komplexe ent-

stehen^[2]. Als Beispiel sei die Umsetzung von $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ^[3] ($\text{COD} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ und $1,3\text{-Cyclohexadien}$ genannt, die über instabiles $(1,3\text{-C}_6\text{H}_8)(\text{COD})\text{Ir}-i\text{-C}_3\text{H}_7$ unter β -Eliminierung von Propen zu $(\eta^4\text{-}1,3\text{-Cyclohexadien})(\eta^4\text{-COD})\text{IrH}$ mit in Lösung fluktuierender Struktur führt^[1].

Wir untersuchten nun die Reaktion von $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ in Ether in Abwesenheit weiterer olefinischer Liganden; dabei zeigte sich, daß sich die offenbar zunächst entstehende, koordinativ ungesättigte $(\text{COD})\text{Ir}-i\text{-C}_3\text{H}_7$ -Spezies in recht ungewöhnlicher Weise durch Bildung einer mehrkernigen Verbindung stabilisiert. Wir konnten einen orangefarbenen, diamagnetischen, in kristalliner Form luft-stabilen Komplex (1) isolieren, der nach Elementaranalyse und Massenspektrum (M^+ bei $m/e = 1248$, bezogen auf ^{193}Ir) die Bruttotformel $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{Ir}_4$ aufweist.

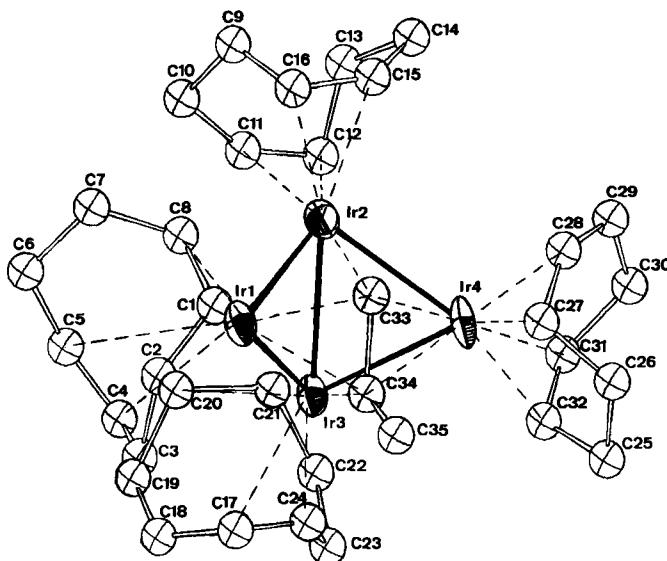


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Moleküls (1).

Cluster-Bindungslängen [pm]		Ir-(COD)-Bindungslängen [pm]	
Ir1—Ir2	281.6	Ir1—C1	223.0
Ir1—Ir3	281.0	Ir1—C4	231.9
Ir2—Ir3	279.8	Ir1—C5	230.7
Ir2—Ir4	282.2	Ir1—C8	223.3
Ir3—Ir4	278.0	Ir2—C11	238.4
Ir1—C33	221	Ir2—C12	227.5
Ir2—C33	222	Ir2—C15	231.4
Ir4—C33	218	Ir2—C16	211.8
Ir1—C34	239	Ir3—C17	224.0
Ir3—C34	210	Ir3—C20	241.5
Ir4—C34	234	Ir3—C21	230.0
C33—C34	156	Ir3—C24	231.0
		Ir4—C27	218.5
		Ir4—C28	228.4
		Ir4—C31	232.8
		Ir4—C32	218.6

Die Röntgen-Beugungsanalyse^[4] von (1) ergab ein unerwartetes Strukturschema (vgl. Abb. 1). Die vier „schmetterlingsförmig“ angeordneten Iridiumatome bilden zusammen mit den acetylenischen C-Atomen einer Propineinheit ein geschlossenes, sechskerniges Clustergerüst von nahezu C₆-Symmetrie; ähnliche M₄C₂-Grundgerüste sind in Co₄(CO)₁₀(C₂Et₂)^[5], Ru₄(CO)₁₁(C₈H₁₀)^[6] und Ir₄(CO)₅(COD)₂(C₈H₁₀)^[7] enthalten. Jedes Ir-Atom trägt einen η⁴-gebundenen COD-Liganden in der gewohnten Bootskonformation. Setzt man die Propineinheit als Vier-Elektronen-Donor an, so fehlen dem Cluster noch vier Elektronen zur aufgrund der Struktur und des Diamagnetismus zu for-

[*] Prof. Dr. J. Müller, Dr. H. Menig, Priv.-Doz. Dr. J. Pickardt
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] π -Olefin-Iridium-Komplexe, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 5. Mitteilung: *J. Müller, W. Hähnlein, H. Menig, J. Pikkard*, *J. Organomet. Chem.* 197, 95 (1980).