

Schema 1. **3–9:** **a**, X = CH₂, R¹ = H, R² = CH₃; **b**, X = O, R¹ = H, R² = CH₃; **c**, X = N—Ms, R¹ = H, R² = CH₃; **d**, X = S, R¹ = H, R² = CH₃; **e**, X = O, R¹ = R² = H; **f**, X = O, R¹ = CH₃, R² = H

Tabelle 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte der Cycloaddukte aus **4a–4f** und **5** oder **7**.

Edukte	Cycloaddukte	Ausb. [%]	Fp [°C]
4a + 5	6a	65	105 (Zers.)
4a + 7	8a	69	225
4b + 5	6b	73	131 (Zers.)
4b + 7	8b	91	206
4c + 7	8c	53	250
4d + 7	8d	33 (65) [4]	253
4e + 7	8e + 9e	70; 4	184; 186
4f + 7	9f	81	174

Ausschließlich *cis*-anellierte Produkte entstehen aus Benzyliden-Verbindungen vom Typ **3**, bei denen zwei C-Atome der Kette Teil eines aromatischen Ringes sind. Hier ist der *endo*-Übergangszustand **3B** energetisch günstiger als der *exo*-Übergangszustand **3A**^[3a]. Die 2-Benzyliden-1,3-dicarbonyl-Verbindungen **3** können durch Kondensation der Aldehyde **4** mit 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen, z. B. **5** oder **7**, in Gegenwart katalytischer Mengen Ethylen-diammoniumdiacetat in CH₂Cl₂ oder CH₃CN erhalten werden. Ihre Isolierung ist jedoch nur bei der Umsetzung von **4e** und **4f** mit **5** oder **7** möglich (Ausb. >90%). **4a** und **4b** reagieren mit **5**, **4a–4d** mit **7** (Tabelle 1) bei 20 °C innerhalb von 5 h über die intermediär gebildeten Verbindungen **3**^[4], die sich ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen lassen (H—C=C—CO: δ ≈ 8.8), zu den Cycloaddukten **6a**, **6b** bzw. **8a–8d**^[5a].

Ein Heteroatom (X = O, N—Ms, S) anstelle einer CH₂-Gruppe in der Kette in Nachbarstellung zum Arylrest hat keinen produktbestimmenden Einfluß auf die Konformation des Übergangszustandes. Dies war für **3b** und **3c** zu erwarten, da der Ersatz einer CH₂-Gruppe in Carbocyclen durch ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom nur eine geringe konformativene Änderung bewirkt.

Einen starken Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Art des Übergangszustandes haben die Substituenten am Dienophil. So reagieren **3e** (aus **4e** und **7**) und **3f** (aus **4f** und **7**) erst bei 135 °C (12 h, Xylool). Aus **3e** erhält man ein Gemisch des anellierten Produktes **8e** sowie des überbrückten Produktes **9e** (20 : 1) und aus **3f** ausschließlich das überbrückte Produkt **9f**; diese Selektivität ist zwar überraschend, sie ist jedoch qualitativ mit den Ergebnissen in Übereinstimmung, die aufgrund der HOMO-Koeffizienten des Dienophils zu erwarten sind. Die überbrückten Verbindungen werden vermutlich aus der Konformation **3C** gebildet^[3b].

Die Konformation der bei 20 °C stabilen 2-Benzyliden-1,3-dicarbonyl-Verbindungen **3** (aus **4e** sowie **4f** und **5** oder **7**) im Kristall^[5b] schließt jedoch eine Diels-Alder-Reaktion im festen Zustand aus.

Ein eingegangen am 12. Juli 1982 [Z 85]

[1] a) W. Oppolzer, *Angew. Chem.* 89 (1977) 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 10; G. Brieger, J. N. Bennett, *Chem. Rev.* 80 (1980) 63; b) J. Sauer, *Angew. Chem.* 79 (1967) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 16; G. Desimoni, G. Tacconi, *Chem. Rev.* 75 (1975) 651.

[2] a) L.-F. Tietze, G. von Kiedrowski, B. Berger, *Angew. Chem.* 94 (1982) 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 221; b) L.-F. Tietze, G. von Kiedrowski, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 219; L.-F. Tietze, G. von Kiedrowski, K. Harms, W. Clegg, G. Sheldrick, *Angew. Chem.* 92 (1980) 130; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 134.

[3] a) Bei Bildung der anellierten Produkte **6** und **8** wird als reagierendes System der (*E*)-Heterodien-Teil in **3** angenommen. Zu denselben Produkten würde jedoch auch die Reaktion des (*Z*)-Heterodien-Teils mit einem exo-Übergangszustand führen. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß (*Z*)-Heterodiene in intermolekularen Diels-Alder-Reaktionen sehr schlecht reagieren: G. Desimoni, G. Colombo, P. P. Righetti, G. Tacconi, *Tetrahedron* 29 (1973) 2635; vgl. aber auch B. B. Snider, J. V. Duncia, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3461; b) bei Bildung der überbrückten Produkte **9** muß der (*Z*)-Heterodien-Teil in **3** als reagierendes System oder ein Zweistufen-Mechanismus angenommen werden, da anderenfalls ein stark gespannter Übergangszustand resultierte.

[4] Bei Abbruch der Reaktion von **4d** mit **7** nach 30 min und Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen kann auch **3d** mit 84% Ausb. isoliert werden. **3d** wandelt sich in siedendem Toluol in das Cycloaddukt **8d** um (Ausb. 78%).

[5] a) **8b**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23 (s; 3 H, CH₃), 1.63 (s; 3 H, CH₃), 2.15 (dt, J = 6.0 Hz, J = 3.0 Hz; 1 H, 6a-H), 3.35 (s; 3 H, N—CH₃), 3.45 (s; 3 H, N—CH₃), 4.35 (d, J = 6.0 Hz; 1 H, 12b-H), 4.43 (ABX, J = 11.2 Hz, J = 3.0 Hz; 2 H, 7-H₂), 6.75–7.50 (m; 4 H, aromat. H); b) G. Sheldrick, K. Harms, L.-F. Tietze, unveröffentlicht.

Tris(trimethylplumbyl)heptaphospha-nortricyclen P₇(PbMe₃)₃^[1]

Von Dieter Weber, Carlos Mujica und Hans Georg von Schnering*

Molekülverbindungen mit Phosphor-Blei-Bindungen sind noch immer eine Rarität. Zu den wenigen Beispielen zählen die von Schumann et al. beschriebenen substituierten Phosphane P(PbR₃)₃ und R—P(PbR₃)₂^[2]. Der Zugang zu diesen P-Pb-Systemen wird im wesentlichen durch die Labilität der P—Pb-Bindung erschwert. Bekanntlich existieren keine binären Bleiphosphide, und es wird sogar ge-

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. D. Weber, C. Mujica
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

schmolzenes Blei zur Kristallisation von Hittorf'schem Phosphor verwendet. An ternären Verbindungen kennt man nur die von Krebs et al. entdeckten Polyphosphide vom Typ des HgPbP_{14} ^[5]. Wir konnten jetzt in einer übersichtlichen Reaktion $\text{P}_7(\text{PbMe}_3)_3$, 3 aus $\text{P}_7(\text{SiMe}_3)_3$, 1^[6] und ClPbMe_3 herstellen. Die Reaktion verläuft (vermutlich nach einem S_N2 -Mechanismus) in Monoglyme bei -50°C praktisch quantitativ unter Abspaltung von ClSiMe_3 . Ganz anders als bei der sehr empfindlichen Si-Verbindung 1 können die farblosen Kristalle der Pb-Verbindung 3 mehrere Tage ohne nennenswerte Veränderung an der Luft gelagert werden, bis schließlich unter Dunkelfärbung (Pb-Abscheidung) langsame Zersetzung eintritt. Analog erhält man mit ClSnMe_3 die Sn-Verbindung $\text{P}_7(\text{SnMe}_3)_3$, 2^[7]. Auf direktem Wege lässt sich in einer heterogenen Reaktion aus Na_3P und ClGeMe_3 schließlich auch die Ge-Verbindung synthetisieren.

Massenspektroskopisch sind oberhalb 298 K nur Fragment-Ionen nachzuweisen, ein deutlicher Hinweis auf die thermische Labilität der P—Pb-Bindung. Damit wird verständlich, daß 3 im Gegensatz zu 1 nicht sublimiert werden kann. Die Bildung von 3 wird durch seine relativ geringe Löslichkeit und durch die Flüchtigkeit von ClSiMe_3 begünstigt. Die IR-Spektren aller vier Verbindungen $\text{P}_7(\text{MMe}_3)_3$ mit M=Si, Ge, Sn, Pb zeichnen sich einerseits durch die vom Atomgewicht von M abhängigen intensiven M—C-Schwingungen und andererseits durch zwei Gruppen von nahezu invarianten Gerüstschwingungen des zentralen Nortricyclen-Systems aus.

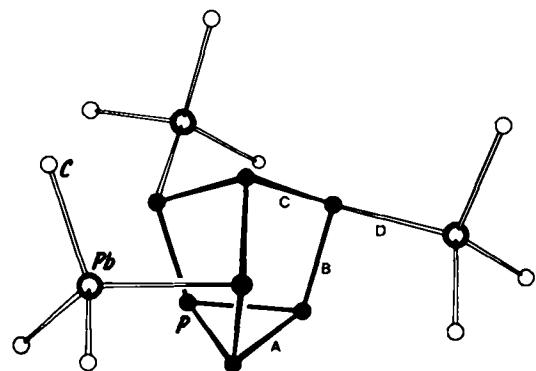


Fig. 2/3. Struktur von $\text{P}_7(\text{PbMe}_3)_3$, 3. Mittlere Bindungslängen: A = 221.2, B = 217.6, C = 217.8, D = 261.1 pm ($d(\text{Pb}—\text{C}) = 219$ pm). Kristallstruktur: P2₁ (Nr. 14); a = 990.8(2), b = 1819.1 (3), c = 697.0(1) pm; $\beta = 99.66(2)$ °; Z = 2; 2348 hkl; MoK α -Strahlung; R = 0.052.

Die Röntgen-Strukturanalyse von 3 (Fig. 2/3) zeigt die Isotypie zu 1^[10]. Die Abstände $d(\text{P—Pb})$ betragen im Mittel 261.1 pm ($\sum R_{\text{cov}} = 258$ pm). Bindungslängen und -winkel im Nortricyclen-Gerüst gleichen weitgehend denen in den anderen Verbindungen^[10]. Auch die bei 1 beobachtete Verdrillung des P-Gerüstes um die dreizählig Achse, bedingt durch die sterische Wechselwirkung der Substituenten mit den freien Elektronenpaaren an den Brückenatomen, tritt wieder auf. Die Moleküle $\text{P}_7(\text{MMe}_3)_3$ sind chiral; im Kristall (P2₁) liegt jeweils nur ein Enantiomer vor. Bei der Pb-Verbindung konnten wir die absolute Konfiguration bestimmen. Da die Kristalle relativ gut zu handhaben sind, besteht die Möglichkeit, die Enantiomere zu trennen.

Eingegangen am 5. Juli 1982 [Z 83]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1801–1812

[1] Chemie und Strukturchemie der Phosphide und Polyphosphide, 30. Mitteilung. – 29. Mitteilung: W. Klemm, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

- [2] H. Schumann, A. Roth, O. Stelzer, M. Schmidt, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1966, 311.
- [5] H. Krebs, T. Ludwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 294 (1958) 257.
- [6] G. Fritz, W. Hölderich, *Naturwissenschaften* 62 (1975) 573.
- [7] D. Weber, C. Mujica, K. D. Hoppe, H. G. von Schnerring, G. Fritz, unveröffentlicht.
- [10] W. Höhne, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 440 (1978) 171.

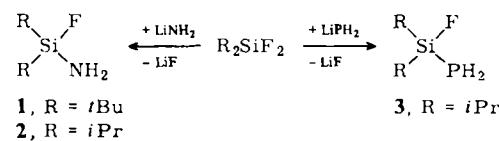
Synthese eines *N*-funktionalisierten 1,3-Diaza- und eines *P*-funktionalisierten 1,3-Diphospho-2,4-disilacyclobutans**

Von Uwe Klingebiel* und Norbert Vater

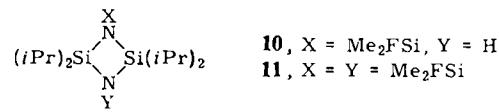
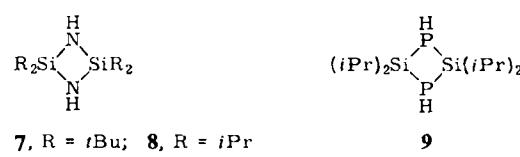
Reaktionen von Dichloridorganosilanen mit Ammoniak verlaufen unter vollständiger Chlorwasserstoffabspaltung zu sechs- und achtgliedrigen Cyclosilazanen sowie höheren Kondensationsprodukten^[1]. Sperrige Substituenten führen zu kurzkettigen acyclischen Silazanen^[2]. Weder die Bildung eines Vierringes $[\text{R}_2\text{Si}—\text{NH}]_2$, noch die eines Zwischenproduktes $\text{R}_2\text{SiCl}—\text{NH}_2$ wurden hierbei beobachtet.

Cyclosilaphosphane wurden durch Umsetzung von Dichloridorganosilanen mit Lithiumphosphid oder metallierten Organophosphanen erhalten^[7]. Die Ringbildung wurde auf die starke Umlagerungstendenz der primär gebildeten instabilen Diphosphinosilane zurückgeführt, doch gelang die Isolierung von Bis(*tert*-butylphosphino)dimethylsilan $\text{Me}_2\text{Si}(\text{PH}_2\text{Bu})_2$, das lithiiert und zur Synthese von Cyclosilaphosphanen verwendet wurde^[7].

Durch Reaktion von Difluordiorganosilanen mit Lithiumamid oder Lithiumphosphid erhielten wir nun die überraschend stabilen *N*-(Fluorsilyl)amine 1 und 2 bzw. das *N*-(Fluorsilyl)phosphan 3 ($K_p = 55^\circ\text{C}/18$ Torr, $38^\circ\text{C}/19$ Torr bzw. $70^\circ\text{C}/4$ Torr).



1 und 3 neigen analog der isoelektronischen Verbindung $(\text{tBu})_2\text{SiF(OH)}$ ^[9] nicht zur Kondensation. Von Butyllithium werden 1, 2 bzw. 3 leicht *N*- bzw. *P*-metalliert und bilden bei Abwesenheit von Reaktanden unter Butan- und Lithiumfluorid-Abspaltung 1,3-Diaza- 7, 8 bzw. 1,3-Diphospho-2,4-disilacyclobutane 9 ($F_p = 93^\circ\text{C}$, $K_p = 55^\circ\text{C}/0.01$ Torr bzw. $F_p = 114^\circ\text{C}$).



NMR-spektroskopisch wurde bei 9 nur das Vorliegen eines Isomers beobachtet.

[*] Priv.-Doz. Dr. U. Klingebiel, N. Vater
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde durch Forschungsmittel des Landes Niedersachsen und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.