

Schema 1. **3-9**: **a**, X = CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; **b**, X = O, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; **c**, X = N—Ms, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; **d**, X = S, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; **e**, X = O, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H; **f**, X = O, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H

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

Edukte	Cycloaddukte	Ausb. [%]	Fp [°C]
<b>4a</b> + <b>5</b>	<b>6a</b>	65	105 (Zers.)
<b>4a</b> + <b>7</b>	<b>8a</b>	69	225
<b>4b</b> + <b>5</b>	<b>6b</b>	73	131 (Zers.)
<b>4b</b> + <b>7</b>	<b>8b</b>	91	206
<b>4c</b> + <b>7</b>	<b>8c</b>	53	250
<b>4d</b> + <b>7</b>	<b>8d</b>	33 (65) [4]	253
<b>4e</b> + <b>7</b>	<b>8e</b> + <b>9e</b>	70; 4	184; 186
<b>4f</b> + <b>7</b>	<b>9f</b>	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**<sup>[3a]</sup>. 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CH<sub>3</sub>CN 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**<sup>[4]</sup>, die sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisen lassen (H—C=C—CO: δ ≈ 8.8), zu den Cycloaddukten **6a**, **6b** bzw. **8a-8d**<sup>[5a]</sup>.

Ein Heteroatom (X = O, N—Ms, S) anstelle einer CH<sub>2</sub>-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 CH<sub>2</sub>-Gruppe in Carbocyclen durch ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom nur eine geringe konformative 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, Xylol). 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<sup>[3b]</sup>.

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

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**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.23 (s; 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.63 (s; 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.15 (dt, J = 6.0 Hz, J = 3.0 Hz; 1 H, 6a-H), 3.35 (s; 3 H, N—CH<sub>3</sub>), 3.45 (s; 3 H, N—CH<sub>3</sub>), 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-H<sub>2</sub>), 6.75–7.50 (m; 4 H, arom. H); b) G. Sheldrick, K. Harms, L.-F. Tietze, unveröffentlicht.

## Tris(trimethylplumbyl)heptaphospha-nortricyclen P<sub>7</sub>(PbMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>[1]</sup>

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(PbR<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und R—P(PbR<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[2]</sup>. 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 Hittorfschem Phosphor verwendet. An ternären Verbindungen kennt man nur die von Krebs et al. entdeckten Polyphosphide vom Typ des  $\text{HgPbP}_{14}$ <sup>[5]</sup>. Wir konnten jetzt in einer übersichtlichen Reaktion  $\text{P}_7(\text{PbMe}_3)_3$  **3** aus  $\text{P}_7(\text{SiMe}_3)_3$  **1**<sup>[6]</sup> und  $\text{ClPbMe}_3$  herstellen. Die Reaktion verläuft (vermutlich nach einem  $\text{S}_\text{N}2$ -Mechanismus) in Monoglyme bei  $-50^\circ\text{C}$  praktisch quantitativ unter Abspaltung von  $\text{ClSiMe}_3$ . 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  $\text{ClSnMe}_3$  die Sn-Verbindung  $\text{P}_7(\text{SnMe}_3)_3$  **2**<sup>[7]</sup>. Auf direktem Wege läßt sich in einer heterogenen Reaktion aus  $\text{Na}_3\text{P}_7$  und  $\text{ClGeMe}_3$  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  $\text{ClSiMe}_3$  begünstigt. Die IR-Spektren aller vier Verbindungen  $\text{P}_7(\text{MMe}_3)_3$  mit  $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$  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.

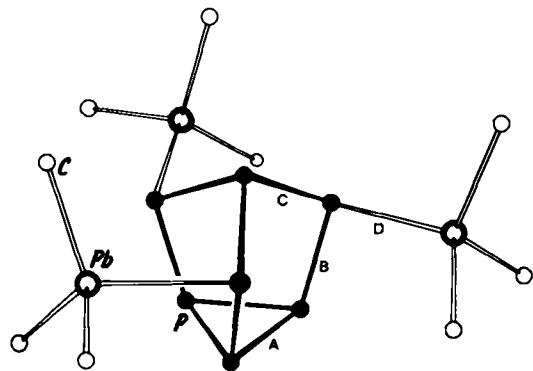


Fig. 2/3. Struktur von  $\text{P}_7(\text{PbMe}_3)_3$  **3**. Mittlere Bindungslängen: A = 221.2, B = 217.6, C = 217.8, D = 261.1 pm ( $d(\text{Pb}-\text{C}) = 219$  pm). Kristallstruktur:  $\text{P}2_1$  (Nr. 14);  $a = 990.8(2)$ ,  $b = 1819.1(3)$ ,  $c = 697.0(1)$  pm;  $\beta = 99.66(2)^\circ$ ;  $Z = 2$ ; 2348 hkl;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung;  $R = 0.052$ .

Die Röntgen-Strukturanalyse von **3** (Fig. 2/3) zeigt die Isotypie zu **1**<sup>[10]</sup>. Die Abstände  $d(\text{P}-\text{Pb})$  betragen im Mittel 261.1 pm ( $\sum R_{\text{kov}} = 258$  pm). Bindungslängen und -winkel im Nortricyclen-Gerüst gleichen weitgehend denen in den anderen Verbindungen<sup>[10]</sup>. Auch die bei **1** beobachtete Verdrehung des P-Gerüsts um die dreizählige 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 ( $\text{P}2_1$ ) 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 Zeitschrift 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 Schnering, *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 Schnering, G. Fritz, unveröffentlicht.  
[10] W. Hönle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 440 (1978) 171.

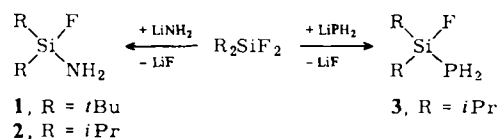
## Synthese eines N-funktionalisierten 1,3-Diaza- und eines P-funktionalisierten 1,3-Diphospha-2,4-disilacyclobutans\*\*

Von Uwe Klingebiel\* und Norbert Vater

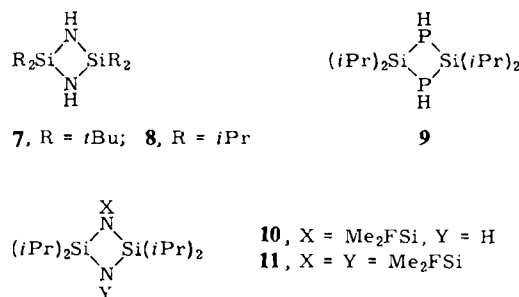
Reaktionen von Dichlordiorganosilanen mit Ammoniak verlaufen unter vollständiger Chlorwasserstoffabspaltung zu sechs- und achtegliedrigen Cyclosilazanen sowie höheren Kondensationsprodukten<sup>[1]</sup>. Sperrige Substituenten führen zu kurzkettigen acyclischen Silazanen<sup>[2]</sup>. Weder die Bildung eines Vierrings  $[\text{R}_2\text{Si}-\text{NH}]_2$ , noch die eines Zwischenproduktes  $\text{R}_2\text{SiCl}-\text{NH}_2$  wurden hierbei beobachtet.

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

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



**1** und **3** neigen analog der isoelektronischen Verbindung  $(t\text{Bu})_2\text{SiF}(\text{OH})$ <sup>[9]</sup> 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-Diphospha-2,4-disilacyclobutane **9** ( $\text{Fp} = 93^\circ\text{C}$ ,  $\text{Kp} = 55^\circ\text{C}/0.01$  Torr bzw.  $\text{Fp} = 114^\circ\text{C}$ ).



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.