

schmolzenes Blei zur Kristallisation von Hittorfschem 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 $\text{S}_\text{N}2$ -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_7 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 $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ 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.

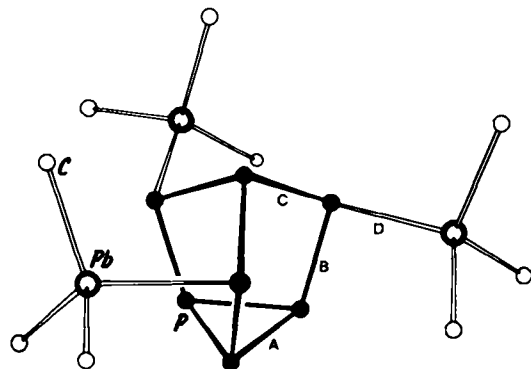


Fig. 2/3. Struktur von $\text{P}_7(\text{PbMe}_3)_3$ **3**. Mittlere Bindungslängen: A = 221.2, B = 217.6, C = 217.8, D = 261.1 pm ($d(\text{Pb}-\text{C}) = 219$ pm). Kristallstruktur: $\text{P}2_1$ (Nr. 14); $a = 990.8(2)$, $b = 1819.1(3)$, $c = 697.0(1)$ pm; $\beta = 99.66(2)^\circ$; $Z = 2$; 2348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

Die Röntgen-Strukturanalyse von **3** (Fig. 2/3) zeigt die Isotypie zu **1**^[10]. 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^[10]. 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 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 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.

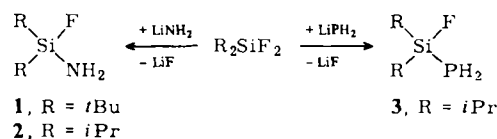
Synthese eines N-funktionalisierten 1,3-Diaza- und eines P-funktionalisierten 1,3-Diphospha-2,4-disilacyclobutans**

Von Uwe Klingebiel* und Norbert Vater

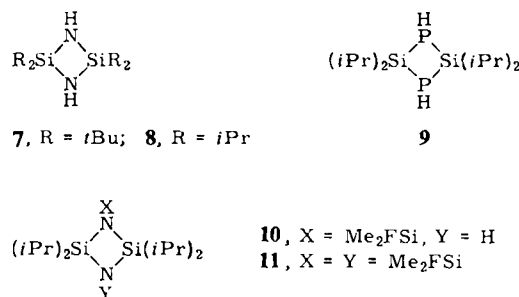
Reaktionen von Dichlordiorganosilanen mit Ammoniak verlaufen unter vollständiger Chlorwasserstoffabspaltung zu sechs- und achtegliedrigen Cyclosilazanen sowie höheren Kondensationsprodukten^[1]. Sperrige Substituenten führen zu kurzkettigen acyclischen Silazanen^[2]. Weder die Bildung eines Vierrings $[\text{R}_2\text{Si}-\text{NH}]_2$, 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^[7]. Die Ringbildung wurde auf die starke Umlagerungstendenz der primär gebildeten instabilen Diphosphinosilane zurückgeführt, doch gelang die Isolierung von Bis(*tert*-butylphosphino)dimethylsilan $\text{Me}_2\text{Si}(\text{P}^t\text{Bu})_2$, das lithiiert und zur Synthese von Cyclosilaphosphanen verwendet wurde^[7].

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 $(t\text{Bu})_2\text{SiF}(\text{OH})$ ^[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-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.

Die H-Atome der difunktionellen Vierringe **7** und **8** können mit C_4H_9Li mono- oder dilithiiert werden, so daß Substitutionen mit Elementhalogeniden unter Erhaltung des Ringgerüsts möglich sind. Beispielsweise bildet **8** mit Difluordimethylsilan *N*-mono- und *N,N'*-disubstituierte Produkte **10** bzw. **11** ($K_p = 52^\circ C/0.01$ Torr bzw. $F_p = 202^\circ C$). Alle neuen Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Eingegangen am 12. Juli,
in veränderter Fassung am 24. August 1982 [Z 87/88]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1865–1874

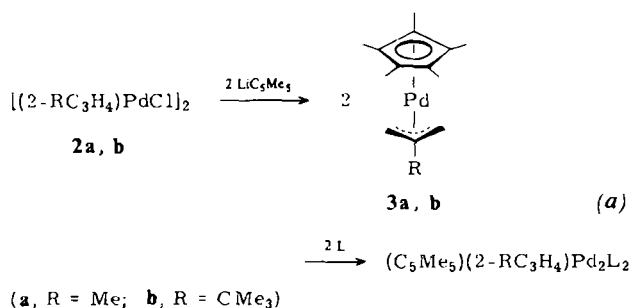
- [1] W. Fink, *Angew. Chem.* 78 (1966) 803; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 760.
[2] L. H. Sommer, L. J. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 1030.
[7] G. Fritz, R. Uhlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 442 (1978) 95.
[9] U. Klingebiel, *Angew. Chem.* 93 (1981) 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 678.

Synthese von $Pd(\eta^2-CH_2=C_5Me_4)L_2$: Bildung eines Fulvenliganden durch Metall-assistierte H-Verschiebung aus Pentamethylcyclopentadienyl**

Von Hans-Jürgen Kraus und Helmut Werner*

Professor Rudolf Hoppe zum 60. Geburtstag gewidmet

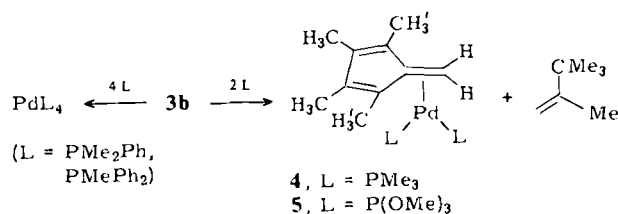
Ausgehend von unseren Arbeiten zur Chemie zweikerniger Palladiumkomplexe des Typs $(C_5H_5)(2-RC_3H_4)Pd_2L_2$ (**1**)^[10] versuchten wir, via Reaktionsfolge (a) die entsprechenden Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen herzustellen. Wir erwarteten von diesen größere kinetische Stabilität hinsichtlich einer Spaltung der $C_5Me_5-Pd_2$ -Bindung als bei den C_5H_5 -Komplexen **1**^[12].



Die Reaktion von **2a** oder **2b** mit LiC_5Me_5 in Pentan ($25^\circ C$, 2 h) führt zu **3a** bzw. **3b** (ca. 85% Ausbeute, rote Kristalle, $F_p = 15-17^\circ C$ bzw. $58^\circ C$, korrekte Elementaranalysen, Massen- und 1H -NMR-Spektren).

Mit $P(iPr)_3$ oder PPh_3 reagiert **3b** selbst bei mehrstündigem Erwärmen auf $50-60^\circ C$ nicht. Mit PMe_2Ph und $PMePh_2$ entstehen unter Spaltung sowohl der C_5Me_5-Pd als auch der Allyl-Pd-Bindung die bekannten Palladium(0)-Verbindungen $Pd(PR_3)_4$. Die Umsetzungen mit PMe_3 und $P(OMe)_3$ in Toluol ($50-60^\circ C$, 5 h) ergeben im Gegensatz dazu in 80–90% Ausbeute die 1,2,3,4-Tetramethylfulven-Komplexe **4** und **5**, hellgelbe, luftempfindliche Feststoffe, die in allen üblichen organischen Solventen gut löslich sind und bei $-30^\circ C$ unter N_2 längere Zeit unzeretzt aufbewahrt werden können.

Die Raumtemperatur- 1H -NMR-Spektren von **4** und **5** (in C_6D_6) deuten an, daß die Verbindungen in Lösung eine fluktuierende Struktur haben. Man beobachtet sowohl für die Protonen der exocyclischen CH_2 -Gruppe als auch für die Methylprotonen des Rings stark verbreiterte Singulets. Bei Abkühlung (in $(CD_3)_2CO$) tritt eine Signalverschärfung ein, und bei $-10^\circ C$ (**4**) bzw. $-25^\circ C$ (**5**) erkennt man die für die in Schema 1 angegebene Konstitution zu erwartenden Aufspaltungsmuster. Die starke Hochfeldverschiebung des Signals der $C=CH_2$ -Protonen von $\delta = 5.47$ im freien Tetramethylfulven nach $\delta = 2.54$ bzw. 3.04 in **4** bzw. **5**, die große PH-Kopplungskonstante und die Beobachtung von zwei (und nicht von vier) Signalen für die $C-CH_3$ -Gruppen lassen darauf schließen, daß die PdL_2 -Einheit an die exocyclische $C=C$ -Doppelbindung koordiniert ist. Das Palladiumatom sollte mit den beiden Phosphoratomen und den Kohlenstoffatomen der $C=CH_2$ -Bindung in einer Ebene liegen. Eine analoge Struktur haben die in jüngster Zeit von Stone et al. beschriebenen Platinverbindungen $Pt(\eta^2-CH_2=C_5Ph_4)L_2$ ($L = PPh_3, PMePh_2, PMe_2Ph, AsPh_3, CNrBu$), die aus $Pt(\eta^2-CH_2=C_5Ph_4)C_8H_{12}$ und L entstehen^[14].



Schema 1

Mit dem Strukturvorschlag für **4** und **5** sind auch die ^{13}C -NMR-Daten in Einklang. Die Signale der Kohlenstoffatome der $C=CH_2$ -Bindung sind durch Kopplung mit zwei verschiedenen ^{31}P -Kernen jeweils zu einem Dublett-von-Dublett aufgespalten, und das Signal von C^6 zeigt im Off-Resonance-Spektrum noch eine zusätzliche Triplett-aufspaltung durch CH-Kopplung. Im ^{31}P -NMR-Spektrum gibt sich die Nichtäquivalenz der Phosphan- bzw. Phosphitliganden durch zwei Dubletts [**4**: $\delta = -21.47, -23.79$; $J(PP) = 28.3$ Hz; **5**: $\delta = 155.0, 152.34$; $J(PP) = 25.3$ Hz; in $(CD_3)_2CO$] zu erkennen.

Für die Bildung von **4** und **5** nehmen wir an, daß zunächst unter Addition eines Phosphan- bzw. Phosphit-Moleküls an das Metall eine π/σ -Umlagerung der Allylgruppe in **3b** stattfindet, wie sie für die Reaktionen von $C_5H_5Pd(2-RC_3H_4)$ mit PR_3 bzw. $P(OR)_3$ nachgewiesen ist^[15]. Durch H-Verschiebung entsteht eine Fulven(hydrido)palladium(II)-Zwischenstufe, aus der sich durch Eliminierung von 2,3,3-Trimethyl-1-buten (1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen) und Addition eines zweiten Moleküls L die Fulven-Komplexe bilden.

Daß die Bildung eines 1,2,3,4-Tetramethylfulven-Liganden durch Metall-assistierte Hydridverschiebung aus einem C_5Me_5 -Liganden nicht auf Palladium beschränkt ist, zeigen neuere Arbeiten zur Synthese zweikerniger $(\mu-C_5Me_4-CH_2-)$ -Titankomplexe^[16] und deuten auch NMR-Untersuchungen zur Dynamik von $Ti(C_5Me_5)_2$ an^[17].

Eingegangen am 16. Juli 1982 [Z 93]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1793–1800

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dr. H.-J. Kraus
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen, 38. Mitteilung. Diese Arbeit ist Teil der Dissertation von H.-J. Kraus, Universität Würzburg 1981. – 37. Mitteilung: [12].

[10] H. Werner, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 155.

[12] H. Werner, H.-J. Kraus, P. Thometzek, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2914.

[14] A. Christofides, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 279.