

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  $\text{HgPbP}_{14}$ <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  $S_N2$ -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  $\text{Na}_3\text{P}$  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 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.

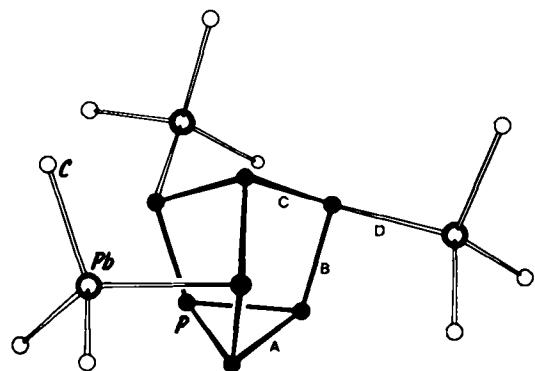


Fig. 2/3. Struktur von  $\text{P}_7(\text{PbMe}_3)_3$ , 3. Mittlere Bindungslängen: A = 221.2, B = 217.6, C = 217.8, D = 261.1 pm ( $d(\text{Pb}—\text{C}) = 219$  pm). Kristallstruktur: P2<sub>1</sub> (Nr. 14); a = 990.8(2), b = 1819.1 (3), c = 697.0(1) pm;  $\beta = 99.66(2)$ °; Z = 2; 2348 hkl; MoK $\alpha$ -Strahlung; R = 0.052.

Die Röntgen-Strukturanalyse von 3 (Fig. 2/3) zeigt die Isotypie zu 1<sup>[10]</sup>. Die Abstände  $d(\text{P—Pb})$  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<sup>[10]</sup>. Auch die bei 1 beobachtete Verdrillung des P-Gerüstes um die dreizähliges 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 (P2<sub>1</sub>) 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.

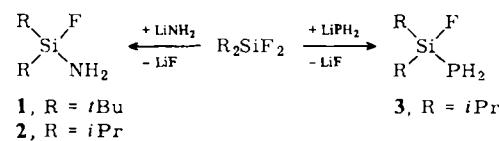
## Synthese eines *N*-funktionalisierten 1,3-Diaza- und eines *P*-funktionalisierten 1,3-Diphospho-2,4-disilacyclobutans\*\*

Von Uwe Klingebiel\* und Norbert Vater

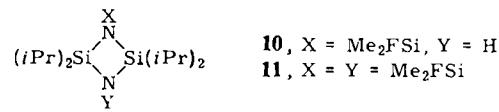
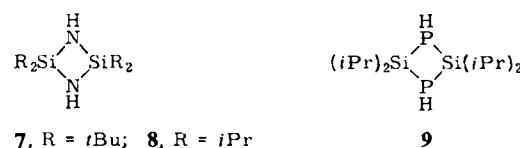
Reaktionen von Dichloridorganosilanen mit Ammoniak verlaufen unter vollständiger Chlorwasserstoffabspaltung zu sechs- und achtgliedrigen Cyclosilazanen sowie höheren Kondensationsprodukten<sup>[1]</sup>. Sperrige Substituenten führen zu kurzkettigen acyclischen Silazanen<sup>[2]</sup>. Weder die Bildung 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<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  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{PH}_2\text{Bu})_2$ , das lithiiert und zur Synthese von Cyclosilaphosphanen verwendet wurde<sup>[7]</sup>.

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

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 Ringgerüstes möglich sind. Beispielsweise bildet **8** mit Difluordimethylsilan *N*-mono- und *N,N'*-disubstituierte Produkte **10** bzw. **11** ( $K_p = 52\text{ }^{\circ}\text{C}/0.01\text{ Torr}$  bzw.  $F_p = 202\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Alle neuen Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert.

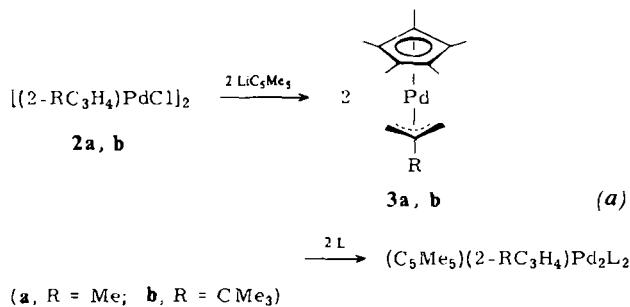
Eingegangen am 12. Juli,  
in veränderter Fassung am 24. August 1982 [Z 87/88]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1865–1874

- [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<sup>\*\*</sup>

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**)<sup>[10]</sup> 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**<sup>[12]</sup>.



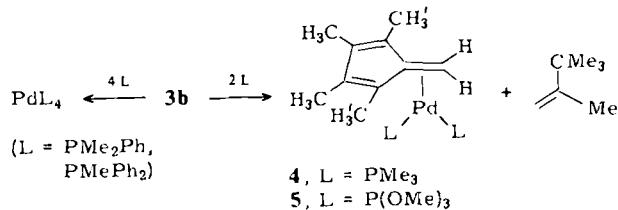
Die Reaktion von **2a** oder **2b** mit  $LiC_5Me_5$  in Pentan ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2 h) führt zu **3a** bzw. **3b** (ca. 85% Ausbeute, rote Kristalle,  $F_p = 15-17\text{ }^{\circ}\text{C}$  bzw.  $58\text{ }^{\circ}\text{C}$ , korrekte Elementaranalysen, Massen- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren).

Mit  $P(iPr)_3$  oder  $PPh_3$  reagiert **3b** selbst bei mehrstündigem Erwärmen auf  $50-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht. Mit  $PM_2Ph$  und  $PM_2Ph_2$  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  $PM_3$  und  $P(OMe)_3$  in Toluol ( $50-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 5 h) ergeben im Gegensatz dazu in 80–90% Ausbeute die 1,2,3,4-Tetramethylfulven-Liganzen **4** und **5**, hellgelbe, lufotempfindliche Feststoffe, die in allen üblichen organischen Solventien gut löslich sind und bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter  $N_2$  längere Zeit unzerstetzt aufbewahrt werden können.

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

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

Die Raumtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -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  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  (**4**) bzw.  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  (**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<sup>[14]</sup>.



Mit dem Strukturvorschlag für **4** und **5** sind auch die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten in Einklang. Die Signale der Kohlenstoffatome der  $C=CH_2$ -Bindung sind durch Kopplung mit zwei verschiedenen  $^{31}\text{P}$ -Kernen jeweils zu einem Dublett-von-Dublett aufgespalten, und das Signal von  $C^6$  zeigt im Off-Resonance-Spektrum noch eine zusätzliche Triplettaufspaltung durch CH-Kopplung. Im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum gibt sich die Nichtäquivalenz der Phosphan- bzw. Phosphitliganden durch zwei Doublets [**4**:  $\delta = -21.47, -23.79$ ;  $J(PP) = 28.3\text{ Hz}$ . **5**:  $\delta = 155.0, 152.34$ ;  $J(PP) = 25.3\text{ Hz}$ ; 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  $\pi/\sigma$ -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<sup>[15]</sup>. Durch H-Verschiebung entsteht eine Fulven(hydrido)palladium(II)-Zwischenstufe, aus der sich durch Eliminierung von 2,3,3-Trimethyl-1-butene ( $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen) und Addition eines zweiten Moleküls  $L$  die Fulven-Komplexe bilden.

Daß die Bildung eines 1,2,3,4-Tetramethylfulven-Liganzen 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<sup>[16]</sup> und deuten auch NMR-Untersuchungen zur Dynamik von  $Ti(C_5Me_5)_2$  an<sup>[17]</sup>.

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

- [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.