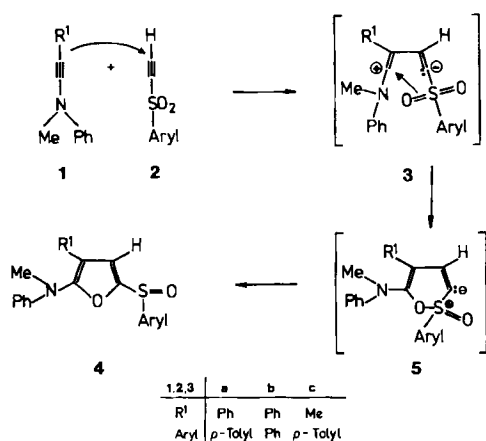


- [7] Siehe z. B.: G. Bracher, D. M. Grove, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* 91 (1979) 169; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 155; R. S. Paonessa, W. C. Troglor, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1038.
- [8] R. Bender, P. Braunstein, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 42.
- [9] Arbeitsvorschrift: Alle Operationen einschließlich der Destillation von Lösungsmitteln wurden unter N₂ durchgeführt. 260 mg (1.01 mmol) AgCF₃SO₃ wurden mit 500 mg (1.01 mmol) AuCl(PPh₃) in 20 mL THF umgesetzt. AgCl wurde abfiltriert, und das Filtrat wurde zu einer Lösung von 235 mg (0.50 mmol) 1 in 10 mL THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde gelb und sauer (pH-Kontrolle). Nach 1 min Rühren wurde filtriert und eingengt. Zugabe von Hexan und Abkühlung auf -15°C führten zur Bildung farbloser Kristalle von 3. Kristalle für die Röntgen-Strukturanalyse wurden durch Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Pentan (-15°C) erhalten. Ausbeute 709 mg (92%); Fp = 148°C (Zers.). Korrekte Elementaranalyse (C,H) liegt vor.

2-Amino-5-sulfinylfuran aus Sulfonylacetylenen und Inaminen

Von Gerhard Himbert*, Steffen Kosack und Gerhard Maas

Inamine reagieren mit elektrophilen Olefinen in einer [2+2]-Cycloaddition zu Cyclobutenen, die entweder stabil sind oder spontan isomerisieren^[1]. Dagegen ergaben Inamine mit Acetylendicarbonsäureestern oder Nitroacetylenen bisher keine Cyclobutadiene, sondern Benzolderivate (1:2-Addition)^[2] und je nach Struktur auch Eninamine (Aminoethinylmetallierung)^[3] oder Nitriloxide^[4]. Auch als Zwischenstufen für diese Produkte kommen eher offenkettige 1,4-dipolare Spezies als Cyclobutadiene in Frage^[1]. Kürzlich wurde berichtet, daß *N,N*-Diethyl(1-propinyl)amin mit Phenyl(1-propinyl)sulfon quantitativ zum entsprechenden Cyclobutadien reagieren soll^[5,6]. Wir fanden nun, daß die Umsetzungen der etwas weniger reaktiven Inamine 1 (diese tragen den Methylanilinoest statt der Diethylaminogruppe) mit den Sulfonylacetylenen 2 glatt zu den 2-Amino-5-sulfinylfuranen 4 führen^[7].



Wir vermuten, daß die Reaktion durch einen nucleophilen Angriff des Inamin-β-C-Atoms am endständigen C-Atom des Sulfonylacetylen eingeleitet wird. Das entstehende Zwitterion 3 cyclisiert dann über die S=O-Bindung zum „ylidischen“ Heterocyclus 5, der schließlich im Sinne einer Pummerer-Umlagerung die Furane 4 liefert^[8].

Erste Hinweise auf die Struktur unserer 1:1-Addukte und damit auf eine Beteiligung der Sulfonylgruppe an der Reaktion enthielten die IR-Spektren: Sie sind in den für SO₂-Schwingungen charakteristischen Bereichen um 1150

und 1300–1350 cm⁻¹ weitgehend bandenfrei. Eine intensive Absorption bei etwa 1045 cm⁻¹ (Tabelle 1) deutete auf die Anwesenheit einer Sulfinylgruppe hin. In den NMR-Spektren sind besonders die ¹H-Singulets der 4-ständigen Furanprotonen und das Dublett des entsprechenden ¹³C-Atoms (¹J_{C,H} = 178 Hz) charakteristisch (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausbeuten und einige physikalische Daten der 2-Amino-5-sulfinylfurane 4.

4	Ausb. [%] (Fp [°C]) [a]	IR (KBr) [cm ⁻¹] C=C S=O	¹ H-NMR (CDCl ₃ ; δ-Werte) Charakteristische Signale [b]
a [d]	52–64 [c] (116–117)	1616 m 1592 s 1578 Sh 1509 Sh 1488 s	2.42 (s; 3 H, Aryl-Me) 3.17 (s; 3 H, NMe) 7.04 (s; 1 H, Furyl-4H)
b	67 (114–115)	1611 m 1592 s 1578 Sh 1511 Sh 1492 s	3.16 (s; 3 H, NMe) 7.09 (s; 1 H, Furyl-4H)
c	55 (61–62)	1625 m 1595 s 1576 Sh 1488 s	1.76 (s; 3 H, Furyl-Me) 2.42 (s; 3 H, Aryl-Me) 3.21 (s; 3 H, NMe) 6.61 (s; 1 H, Furyl-4H)

[a] Schmelzen unter Zersetzung. [b] Das Singulett für das Furylproton in 4-Position ist mit Sicherheit erkennbar; im Fall von 4a ist die Zuordnung durch Verwendung des deuterierten Sulfonylacetylen gesichert. [c] 87% Ausbeute bei einem 2.5fachen Überschuß an Inamin. [d] ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.28 MHz): δ = 21.50 (q; Aryl-CH₃), 38.00 (q; N-CH₃), 114.61, 125.06, 126.45, 128.74, 129.06, 130.01 (6d; o- und m-C der drei Phenylringe), 120.18, 127.43, 141.86 (2d + 1s; p-C der drei Phenylringe), 130.70, 138.27, 145.70 (3s; ipso-C der drei Phenylringe), 116.02 (s; C3), 116.89 (d; J = 178 Hz; C4), 148.74 (s; C5), 152.51 (s; C2).

Das Furanderivat 4a läßt sich zwar zum Sulfid [Ausb. 10%; Fp = 108–109°C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.03 (s; 1 H, Furyl-4H)] reduzieren und zum Sulfon [36%; Fp = 137–138°C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.46 (s; 1 H, Furyl-4H)]; IR (KBr): ν = 1327 s, 1161 s, 1141 s cm⁻¹ (SO₂-Bereich)] oxidieren, eine sichere chemische Identifizierung durch Derivatisierung oder Hydrolyse gelang aber bisher nicht. Für 4a wurde daher die Konstitution durch eine Röntgen-Strukturanalyse geklärt (Abb. 1)^[9].

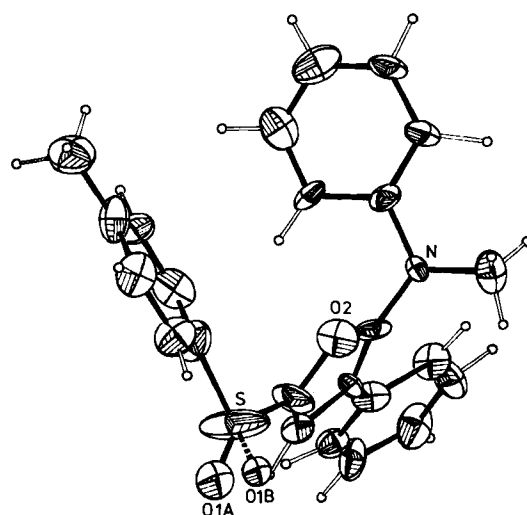


Abb. 1. Struktur eines unabhängigen Moleküls von 4a im Kristall (ORTEP-Plot). Schwingungsellipsoide: 33proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Sauerstoffatom der Sulfoxidgruppe ist fehlgeordnet (Platztausch mit einem nichtbindenden Elektronenpaar am Schwefel). Im zweiten unabhängigen Molekül scheint ebenfalls eine solche Fehlordnung vorhanden zu sein; sie ließ sich jedoch nicht sinnvoll verfeinern.

* Prof. Dr. G. Himbert, S. Kosack, Priv.-Doz. Dr. G. Maas
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

- [1] J. Ficini, *Tetrahedron* 32 (1976) 1448.
 [2] J. Ficini, C. Barbara, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1964, 871; H. G. Viehe, R. Fuks, M. Reinstein, *Angew. Chem.* 76 (1964) 571; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 582.
 [3] G. Himbert, *J. Chem. Res. (S)* 1978, 104.
 [4] V. Jäger, H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 82 (1970) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 795.
 [5] J. J. Eisch, J. E. Galle, L. E. Hallenbeck, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1608. Die Autoren geben nur ^1H -NMR-Daten an und berichten, daß die Hydrolyse des „Adduktes“ nicht-identifizierte Produkte liefert.
 [6] Wir können zwar die in [5] angegebenen ^1H -NMR-Daten des Rohproduktes im wesentlichen bestätigen, doch ist uns eine definitive Strukturangabe über das Addukt und die daraus bei der Destillation neu gebildete Verbindung nicht möglich.
 [7] Teil der Diplomarbeit von S. K.; Röntgen-Strukturanalyse von G. M.
 [8] Cyclobutadiene als Zwischenstufen lassen sich nicht völlig ausschließen, scheinen uns jedoch aus energetischen Gründen nicht wahrscheinlich.
 [9] 4a: Orthorhombisch, $a = 9.446(3)$, $b = 19.937(4)$, $c = 21.416(7)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; Raumgruppe $Pca2_1$, $Z = 8$ (zwei unabhängige Moleküle), $\rho_{\text{exp}} = 1.276$ g cm $^{-3}$. Datensammlung: Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, 2633 unabhängige Reflexe mit $2.00 < \theta < 22.00^\circ$. Verfeinerung: $R = 0.087$, $R_w = 0.081$ (2279 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $w = 1/(\sigma^2 + (0.023 F_0)^2)$, schwere Atome anisotrop, fehlgeordnete O-Atome der Sulfoxidgruppe isotrop, H-Atome mit $B = 7.0$ Å 2 nur in Strukturfaktorrechnung). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50698, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Na_3P_{21} und Li_3P_{21} , die ersten Polyphosphide mit isolierten P_{21}^{3-} -Baugruppen**

Von Marianne Baudler*, Doris Düster, Klaus Langerbeins und Joachim Germeshausen

Vor kurzem haben wir über die Darstellung der Polyphosphide Li_3P_7 ^[1] und Li_2P_{16} ^[2] durch nucleophile Spaltung von weißem Phosphor mit Lithiumdihydrogenphosphid berichtet. Salze mit isolierten Anionen P_n^{m-} sind wegen ihrer strukturellen Verwandtschaft mit Phosphorhydriden P_nH_m und Organophosphanen P_nR_m sowie wegen ihrer Verwendbarkeit als Synthesebausteine für neue Polyphosphorverbindungen von aktuellem Interesse. Uns gelang nun die Synthese eines Trinatrium- und eines Trilithium-henicosaphosphids mit isolierten P_{21}^{3-} -Baugruppen.

Na_3P_{21} ^[3] entsteht bei der Reaktion von weißem Phosphor mit Natrium im Unterschuß in 1,2-Dimethoxyethan oder Tetrahydrofuran (THF). Daneben werden Na_2P_{16} ^[4], Na_2HP_7 ^[4] und weitere, noch nicht näher charakterisierte Polyphosphide gebildet. Die Produktverteilung ist stark von den Reaktionsbedingungen abhängig: Die beste Rohausbeute an 1 (bis zu 75 P-% der löslichen Reaktionsprodukte) wird bei einem Verhältnis $\text{P} : \text{Na} = 2 : 1$ (nicht 7 : 1!) in siedendem THF erhalten. Durch Kristallisation bei -20°C kann $\text{Na}_3\text{P}_{21} \cdot 15\text{THF}$, ein Lösungsmitteladdukt von 1, analysenrein isoliert werden. Die orangefarbenen nadelförmigen Kristalle verlieren beim Trocknen einen Teil des Lösungsmittels und zersetzen sich zu Na_2P_{16} und anderen Polyphosphiden. Oberhalb von -10°C tritt Verflüssigung ein; bei Raumtemperatur findet langsame Disproportionierung statt. Das Henicosaphosphid ist nur wenig oxidations-, aber stark hydrolyseempfindlich.

Li_3P_{21} 2 entsteht bei der Reaktion von Li_3P_7 ^[1,5] mit Iod oder 1,2-Dibromethan sowie bei der Metallierung von

P_7H_3 ^[5] mit Lithiumdihydrogenphosphid oder *n*-Butyllithium bei geeigneter Reaktionsführung als Hauptprodukt^[6]. Außerdem wird 2 bei der Zersetzung von LiH_2P_7 ^[7] und Li_2HP_7 ^[7] bei Raumtemperatur sowie bei der nucleophilen Spaltung von weißem Phosphor^[8] gebildet. Wegen der Ähnlichkeit mit 1 haben wir 2 nicht isoliert.

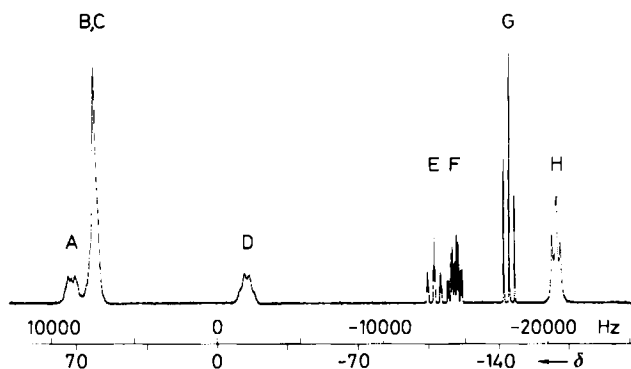
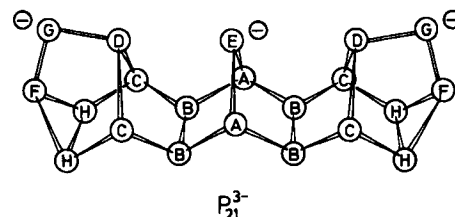


Abb. 1. ^{31}P -NMR-Spektrum von Na_3P_{21} in Tetrahydrofuran/Dimethylformamid (ca. 2:1) bei 243 K (121.497 MHz).

1 und 2 zeigen übereinstimmende ^{31}P -NMR-Spektren, in denen sieben Signalgruppen bei $\delta = +72$, $+61$, -15 , -108 , -118 , -146 und -169 (Intensitätsverhältnis 2:8:2:1:2:2:4) auftreten (Abb. 1). Anzahl und Intensitäten der Gruppen weisen auf ein symmetrisches P_{21} -Gerüst



hin. Die Signalgruppen D, F, G und H sind aufgrund ihrer Aufspaltungsmuster, chemischen Verschiebungen und relativen Intensitäten jeweils fünf P-Atomen aus zwei äquivalenten P_7 -Käfigen mit Nortricyclen-Struktur zuzuordnen^[9]. Als Verbindungsglied liegt ein P_7 -Norbornangerüst mit negativer Ladung am P-Atom der P_1 -Brücke vor, wie aus der triplettartigen Signalgruppe E ersichtlich ist. Von den restlichen Signalen rührt aufgrund der Intensitätsverhältnisse die Tieffeldgruppe A von den beiden zentralen Brückenkopf-Atomen her^[10], während das benachbarte intensive Signal B,C von den verbleibenden jeweils vier äquivalenten P-Atomen hervorgerufen wird.

Die Konstitution des P_{21}^{3-} -Ions als Decacyclo-[9.9.1.0 2,10 .0 3,7 .0 4,9 .0 6,8 .0 12,20 .0 13,17 .0 14,19 .0 16,18]henicosaphosphid(3-) wird durch das homoskalar-korrelierte 2D- ^{31}P -NMR-Spektrum (COSY-Spektrum^[11]) von 1 (Abb. 2) bestätigt. Sämtliche $^1J(\text{PP})$ -Kopplungen der direkt verbundenen und nicht-entarteten P-Atome treten als „cross-peaks“ auf.

Das P_{21}^{3-} -Ion ist die größte bekannte isolierte $\text{P}_n(\text{m})$ -Baugruppe. In der von von Schnering et al.^[12] synthetisierten Verbindung K_4IP_{21} sind diese P_{21}^{3-} -Gruppen unter Öffnung ihrer Dreiringe zu einer polymeren $[\text{P}_7]^-$ -Struktur verknüpft. Das isolierte $\text{P}_{21}(3)$ -Gerüst ist als Konjunkt-Phosphan aus einer Norbornan-analogen $\text{P}_7(5)$ -Einheit und zwei Deltacyclan-analogen $\text{P}_9(3)$ -Strukturelementen aufgebaut, die über die Zweierbrücken als gemeinsame

[*] Prof. Dr. M. Baudler, D. Düster, Dr. K. Langerbeins, J. Germeshausen
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 141. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 140. Mitteilung: M. Baudler, R. Heumüller, K. Langerbeins, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.