

Tabelle 3. Kinetische Parameter der Doppelbindungsverschiebung (BS) und der Ringinversion (RI) der Heptalene **1a** und **2a** [13].

	$\Delta H_{25^\circ\text{C}}^\ddagger [\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\Delta S_{25^\circ\text{C}}^\ddagger [\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
BS 2a \rightarrow 1a	22.8 ± 0.6	-11.1 ± 2.0
BS 1a \rightarrow 2a	25.7 ± 0.6	-7.8 ± 1.7
RI $(-)-[\mathbf{1a} \rightleftharpoons \mathbf{2a}] \rightarrow$ $\text{rac}[\mathbf{1a} \rightleftharpoons \mathbf{2a}]$	28.3 ± 0.4	-11.6 ± 0.9

Die kinetischen Daten der dynamischen Prozesse der Heptalene **1a** und **2a** sind nicht mit einem planaren Übergangszustand für die Doppelbindungsverschiebung vereinbar. Für die unter Retention der Konfiguration verlaufende Doppelbindungsverschiebung muß man einen helical chiralen Übergangszustand mit einem delokalisierten π -Elektronensystem annehmen. Im Falle planarer Übergangszustände, wie sie von Paquette^[14] für die analogen Prozesse bei substituierten Cyclooctatetraenen angenommen wurden, sollte die Energiebarriere für die Doppelbindungsverschiebung um den für die Delokalisierung des antiaromatischen π -Elektronensystems erforderlichen Energiebetrag höher sein als die der Ringinversion.

Nach π -SCF-Kraftfeldrechnungen^[15] für die Dynamik beider Prozesse des 1,5,6,10-Tetramethylheptalens sollte in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden die Doppelbindungsverschiebung über einen helicalen, delokalisierten Übergangszustand (ΔH^\ddagger : ca. $30 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), die Ringinversion hingegen über einen nur teilweise planaren und lokalisierten Übergangszustand (ΔH^\ddagger : ca. $31 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) verlaufen. Im Gegensatz dazu erfordern die entsprechenden Prozesse mit planaren Übergangszuständen Aktivierungsenthalpien von mehr als $50 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Eingegangen am 15. Oktober 1984 [Z 1025]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] M. J. S. Dewar, *Adv. Chem. Phys.* 8 (1965) 65; R. Breslow, *Pure Appl. Chem.* 28 (1971) 111; *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 393.
- [2] a) H. Irngartinger, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* 95 (1983) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 403. zit. Lit.; b) B. Kitschke, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2511; P. Bischof, R. Gleiter, K. Hafner, K. H. Knauer, J. Spanget-Larsen, H. U. Süss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 932; c) J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.* 25 (1971) 573, zit. Lit.; d) E. Vogel, J. Wassen, H. Königshofen, K. Müllen, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 86 (1974) 777; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 732; L. A. Paquette, *Isr. J. Chem.* 20 (1980) 233.
- [3] H. J. Lindner, B. Kitschke, *Angew. Chem.* 88 (1976) 123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 106; J. Stegemann, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2515.
- [4] J. F. M. Oth, K. Müllen, H. Königshofen, J. Wassen, E. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 2387.
- [5] E. Vogel, D. Kerimis, N. T. Allison, R. Zellerhoff, J. Wassen, *Angew. Chem.* 91 (1979) 579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 545.
- [6] F. G. Klärner, persönliche Mitteilung, 1982.
- [7] K. Hafner, H. Diehl, H. U. Süss, *Angew. Chem.* 88 (1976) 121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 104.
- [8] Für die korrekte Bezeichnung der Doppelbindungsisomere ist die IUPAC-Regel A-21.1, nach welcher das Stammsystem als Heptalen zu benennen ist, nicht geeignet. Regel A-31.3 ermöglicht die Bildung eindeutiger Namen. **1a**: 6,8,10,12-Tetramethylbicyclo[5.5.0]dodeca-1,3,5,7,9,11-hexaen-2,3-dicarbonsäure-dimethylester; **2a** ist das entsprechende 2,4,6,8,10,12(1)-hexaen.
- [9] Neben **rac-1a** und **rac-2a** werden 2°-**rac-5,6,8,10-Tetramethyl-2,3-heptalendicarbonsäure-dimethylester** (orange Nadeln, $F_p = 125-127^\circ\text{C}$; $300 \text{ MHz}^{-1}\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.7\text{s}$ (d, $J = 1.0 \text{ Hz}$, 3 H, 10-Me), 1.7s (s, 3 H, 5-Me), 1.97s (s, 3 H, 6-Me), 2.00d (d, $J = 1.3 \text{ Hz}$, 3 H, 8-Me), 3.76 , 3.77 (2s, je 3 H, 2 CO₂Me), 5.97s (s, 1 H, 7-H), 6.09s (s, 1 H, 9-H), 6.75s (s, 1 H, 1-H), 7.40s (s, 1 H, 4-H); UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ): 219 sh (4.24), 232 (4.25), 271 (4.30), 328 (3.75) nm und 23% 4,6,8-Trimethyl-1,2-azulendicarbonsäure-dimethylester [8] erhalten.
- [10] Röntgenstrukturanalysen: **1a**: Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 8$, $a = 2394.5(4)$, $b = 922.9(3)$, $c = 1671.6(9) \text{ pm}$; $\beta = 105.04(5)^\circ$, $V = 3567 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $\rho_{\text{calc}} = 1.22 \text{ g/cm}^3$; $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$; ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 154.18 \text{ pm}$), 4330 unabhängige Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Lage der Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet und optimiert, $R_1 = 0.0667$, $R_2 = 0.0509$ für 4322 Strukturfaktoren ($|F_o| \geq 0.5 \sigma_F$). **2a**: Triklin, Raum-

gruppe $P\bar{1}$, $Z = 4$, $a = 1840.7$, $b = 1197.9$, $c = 860.9 \text{ pm}$; $\alpha = 102.75(1)$, $\beta = 98.57(2)$, $\gamma = 80.24(4)^\circ$; $V = 1812 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $\rho_{\text{calc}} = 1.20 \text{ g/cm}^3$; $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$; ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 154.18 \text{ pm}$); 4830 unabhängige Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Lage der Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet und optimiert, $R_1 = 0.1417$, $R_2 = 0.0981$ für 4317 Strukturfaktoren ($|F_o| \geq 0.5 \sigma_F$). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51084, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] Auf ähnlichem Weg konnte bei **rac-7-Isopropyl-5,10-dimethyl-1,2-heptalendicarbonsäure-dimethylester** (W. Bernhard, H.-R. Zumbrennen, H.-J. Hansen, *Chimia* 33 (1979) 324) eine Enantiomerenanreicherung erreicht werden (H.-J. Hansen, persönliche Mitteilung, 1981).
- [12] Für $(-)-1$ und $(-)-2$ wurden entsprechende Drehwerte gefunden. Anmerkung bei der Korrektur (6. Februar 1985): Inzwischen wurde durch Röntgen-Strukturanalyse des $(1S,2R)-(+)-$ Ephedrinsalzes von $(+)-1b$ die Absolutkonfiguration von $(+)-1b$ als $M-(+)-1b$ bestimmt.
- [13] Details zu den kinetischen Messungen: G. L. Knaup, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1985.
- [14] L. A. Paquette, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 987.
- [15] H. J. Lindner, *Tetrahedron* 30 (1974) 1127; Programm PIMM82, unveröffentlicht, Technische Hochschule Darmstadt 1982.

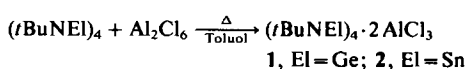
Zur „stereochemischen Aktivität“ einsamer Elektronenpaare an niederwertigen Elementen der 4. Hauptgruppe: $(\text{GeNrBu})_4 \cdot 2 \text{AlCl}_3$ und $(\text{SnNrBu})_4 \cdot 2 \text{AlCl}_3$ **

Von Michael Veith* und Walter Frank

Professor Gerhard Fritz zum 65. Geburtstag gewidmet

Über die „stereochemische Aktivität“ einsamer Elektronenpaare an schweren Hauptgruppenelementen ist oft diskutiert worden^[1,2], wobei bindungstheoretische, strukturelle und chemische Gesichtspunkte für den Beweis der Existenz oder Nichtexistenz herangezogen wurden. Bei Molekülverbindungen von zweiwertigen Elementen der vierten Hauptgruppe (insbesondere von Ge^{II} und Sn^{II}) hat man vor allem Übergangsmetallkomplexe $\text{X}_n\text{M}-\text{Ely}_2$ ^[2] oder $[\text{X}_n\text{M}-\text{Ely}_2]^\oplus$ ($\text{El} = \text{Ge}, \text{Sn}$) als Beleg dafür angesehen, daß diese Elemente über das freie Elektronenpaar als Basen wirken können; dabei wurde allerdings die besondere Elektronenstruktur des Übergangsmetalls außer Acht gelassen (Rückbindung etc., vgl. auch Carbenkomplexe^[3]). Auch wenn über eine Reihe von Säure-Base-Addukten wie $(\text{Cp})_2\text{Sn} \cdot \text{AlX}_3$ ^[2] ($\text{Cp} = \text{cyclopentadienyl}$, $\text{X} = \text{Halogen}$) und $\text{X}_2\text{Sn} \cdot \text{BF}_3$ ^[2] berichtet wurde, so sind weder die genauen Strukturen bekannt, noch ist die Formulierung der Verbindungen als Addukte gesichert. Nach neuesten Strukturuntersuchungen muß sogar das als Addukt bezeichnete $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn} \cdot \text{BF}_3$ als $[(\text{BF}_4)^\ominus \{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Sn})^\oplus \cdot \text{thf}\}_n]$ beschrieben werden^[4].

Es ist nun gelungen, durch Umsetzung der cubanartigen Verbindungen $(\text{GeNrBu})_4$ ^[5] und $(\text{SnNrBu})_4$ ^[5] mit Aluminiumtrichlorid Addukte darzustellen, in denen $\text{Ge}-\text{Al}$ - bzw. $\text{Sn}-\text{Al}$ -Bindungen vorliegen. Durch Variierung des Molverhältnisses der Reaktionspartner haben wir versucht, die Addukte $(\text{rBuNEl})_4 \cdot (\text{AlCl}_3)_x$ mit $x = 1-4$ zu synthetisieren; es ließen sich jedoch bei der Kristallisation immer nur diejenigen mit $x = 2$ isolieren.



[*] Prof. Dr. M. Veith, Dipl.-Chem. W. Frank
Institut für Anorganische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken

[**] Cyclische Diazastannylene, 21. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 20. Mitteilung: M. Veith, W. Frank, *Angew. Chem.* 96 (1984) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 158.

Die ^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösungen enthalten überraschenderweise (siehe Molekülstruktur in Abb. 1!) nur ein Singulett, dessen chemische Verschiebung vom Verhältnis der Reaktionspartner abhängt (bei $x=2$: 1: $\delta=1.30$ (s); 2: $\delta=1.32$ (s), 60 MHz, 28 °C, Toluol)^[6]. Dieser Befund könnte mit dem Vorliegen verschiedener Addukte und einem schnellen Austausch der AlCl_3 -Gruppen in Lösung gedeutet werden. Eine Röntgen-Strukturanalyse an Einkristallen von 2 bestätigte die Adduktstruktur. 1 und 2 sind relativ instabil; sie zerfallen in Lösung langsam und unter vermindertem Druck (im Massenspektrometer) schnell in die Ausgangskomponenten.

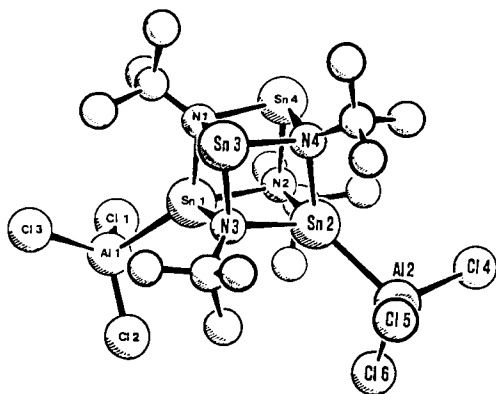


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall. Die unbeschrifteten Atome sind Kohlenstoffatome, die Wasserstoffatome der Methylgruppen sind nicht abgebildet. Das Sn_4N_4 -Gerüst bleibt bei der Adduktbildung erhalten, die Punktsymmetrie von 2 ist nahe an C_{2v} (mm2). Zellabmessungen: $a=1032.5(5)$, $b=2311.2(9)$, $c=1981.4(8)$ pm, $\beta=124.3(1)^\circ$. Raumgruppe: $P2_1/c$; $Z=4$. Vierkreisdiffraktometer, $R=0.074$ bei einem Reflex-Parameter-Verhältnis von 14.07:1. Einige ausgewählte (gemittelte) Bindungslängen: Sn-Al 278(1), Al-Cl 212.4(8), Sn-N 219(2), N-C 150(1) pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51183, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Strukturanalyse von 2 (Abb. 1) beweist erstmals, daß niederwertige Elemente wie Sn^{II} in Lewis-Säure-Base-Addukten als Donatoren fungieren können. Die Sn-Al-Bindungslänge entspricht genau der nach Atomradien erwarteten^[7]; die Aluminiumatome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die Cl-Al-Cl-Winkel von 113.9° (Mittel) in dem für AlCl_3 -Addukte typischen Bereich liegen^[8]. Beim Vergleich mit der Struktur des unkoordinierten $(\text{Sn}(\text{tBu})_4)_4$ ^[9] fallen folgende Unterschiede auf: a) Der Abstand zwischen den vierfach koordinierten Zinnatomen in 2 ist verringert ($\text{Sn1} \cdots \text{Sn2} = 323.6(2)$ pm, in $(\text{Sn}(\text{tBu})_4)_4$: 333 pm^[9]), während die Abstände zu allen übrigen Atomen innerhalb der Standardabweichungen gleich bleiben. b) Als direkte Folge dieser Annäherung werden die Winkel N-Sn-N im Vierring N2-Sn1-N3-Sn2 (84° in 2 gegenüber 80° in $(\text{Sn}(\text{tBu})_4)_4$) aufgeweitet und die Sn-N-Sn-Winkel gestaucht. Eine sehr vordergründige Interpretation dieses Effektes könnte zu dem Schluß verleiten, daß durch Abzug der Elektronendichte der einsamen Elektronenpaare der Abstand zwischen den entsprechenden Zinnatomen kleiner wird. Die Addukte 1 und 2 untermauern eher die These, daß es sich bei $(\text{tBuNEl})_4$ ($\text{El} = \text{Ge}, \text{Sn}$) um Käfigmoleküle mit gerichteten Bindungen handelt^[9]. Ungeklärt bleibt nur, warum die Addukte mit zwei AlCl_3 -Einheiten kristallisieren und nicht auch solche mit einem anderen Al:Sn-Verhältnis.

Arbeitsvorschrift

Auf 0.152 g (1.14 mmol) mehrfach sublimiertes Aluminiumtrichlorid wird eine Lösung von 0.58 mmol $(\text{tBuNGe})_4$ ^[5] oder $(\text{tBuNSn})_4$ ^[5] in 30 mL Toluol

gegeben, wobei unter striktem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden muß. Beim Erhitzen zum Sieden löst sich alles AlCl_3 . Nach einigen Stunden wachsen aus der eingegengten Lösung raufenförmige Kristalle, von denen korrekte Elementaranalysen erhalten wurden. Ausbeuten: 1: 0.36 g (75.6%), 2: 0.38 g (65%).

Eingegangen am 13. November 1984 [Z 1067]

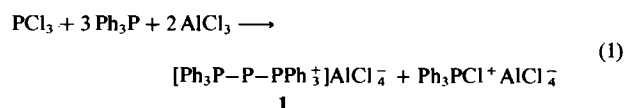
- [1] J. D. Donaldson, *Prog. Inorg. Chem.* 24 (1967) 251.
- [2] M. Veith, O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* 104 (1982) 1.
- [3] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 86 (1974) 651.
- [4] J. J. Zuckerman, 4. Int. Conf. Organomet. Coord. Chem. Ge, Sn, Pb, Montreal 1983, Abstract A-1.
- [5] M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch.* B37 (1982) 1375.
- [6] W. Frank, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1985.
- [7] L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 220-222.
- [8] A. Almenningen, A. Haaland, T. Haugen, D. P. Novak, *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 1821.
- [9] M. Veith, O. Recktenwald, *Z. Naturforsch.* B38 (1983) 1054.

Symmetrische und unsymmetrische Triphosphenium-Ionen**

Von Alfred Schmidpeter*, Siegfried Lochschmidt und William S. Sheldrick

Die isoelektronischen Moleküle und Ionen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{E}^{(n-4)+}$ können als Triphenylphosphankomplexe der Nichtmetalle E, Hauptgruppe n, aufgefaßt werden und sind für E=C, N, O bekannt. Mit E=P ist nun auch ein solches Ion mit einem Element der dritten Periode zugänglich.

Weder Triphenylphosphan noch Aluminiumchlorid wirken allein auf Phosphortrichlorid ein; gemeinsam führen sie jedoch zu seiner reduktiven Zerlegung unter Bildung eines Chlorphosphonium- und eines Triphosphenium-Ions^[1] [Gl. (1)].



1,1,1,3,3,3-Hexaphenyltriphosphenium-tetrachloroaluminat 1^[2] (Tabelle 1) kristallisiert mit einem halben Molekül CH_2Cl_2 . Laut Röntgen-Strukturanalyse^[3] gibt es zwei unabhängige, jedoch nicht signifikant verschiedene Kationen im Kristall (Abb. 1). Der mittlere PP-Abstand liegt

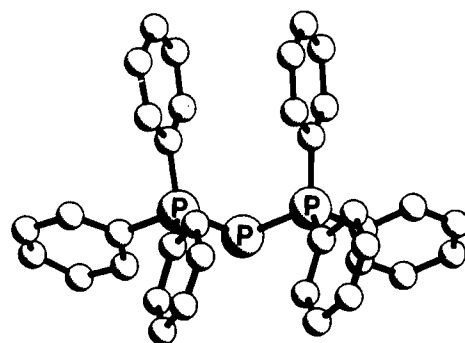


Abb. 1. Struktur eines der beiden unabhängigen Kationen von $1 \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ im Kristall. PP-Abstände: 213.7(6), 212.8(6) im abgebildeten und 214.1(6), 212.4(6) pm im nicht abgebildeten Kation; PPP-Winkel: 102.2(2) und 103.0(3)°.

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. S. Lochschmidt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2
Prof. Dr. W. S. Sheldrick
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.