

Gruppen in 3,7-Position haben zur Folge, daß Vierring und Fünfring an der Nullbrücke P¹–P⁵ gegeneinander verdreht sind. Dies zeigt sich in den unterschiedlichen Werten von ²J(P¹P³) und ²J(P³P⁵) sowie vor allem in den großen Kopplungskonstanten ²J(P⁵P⁷) und ³J(P²P⁶), die durch die resultierende Faltung des Vierrings verursacht werden; der Fünfring sollte verdrehte „envelope“-Konformation haben. **2** liegt aufgrund der Asymmetrie des Moleküls als Enantiomerengemisch vor. Umwandlungen zwischen (+)- und (–)-Form durch gleichzeitige Inversion an P⁶ und P⁷ finden bei Raumtemperatur nicht statt.

Die Struktur von **2** als 2,3,4,6,7-Penta-*tert*-butylbicyclo-[3.2.0]heptaphosphan^[12] ist auf eine Destabilisierung des Strukturtyps **1** als Folge zunehmender sterischer Wechselwirkungen mit wachsender Raumerfüllung der Substituenten an P⁶ und P⁷ zurückzuführen. Unterschiedliche Gerüststrukturen für R = Me, Et, *i*Pr und R = *t*Bu wurden bereits in der Verbindungsklasse P₈R₆ gefunden^[1a]. Bei **2** wird erstmals in einem molekularen polycyclischen Phosphan ein anellierter Vierring als Strukturelement durch sterische Verhältnisse erzwungen^[1a]. Ein Gerüst aus zwei anellierten P₄-Ringen ist hingegen energetisch so ungünstig, daß die mit **2** verwandte Verbindung P₈*t*Bu₄ kein Bicyclo[2.2.0]-, sondern ein Bicyclo[3.1.0]hexaphosphan ist^[4].

Arbeitsvorschrift

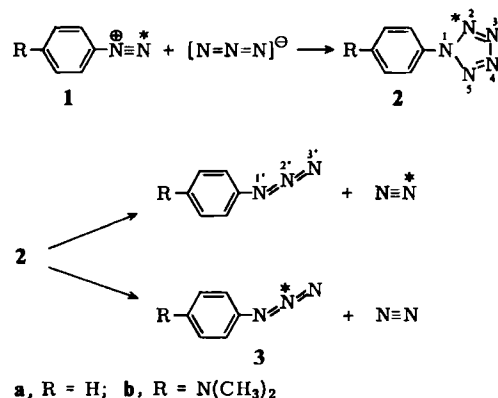
Zu 14.0 g (0.58 mol) Magnesiumspänen, die durch Verdampfen einiger Körnchen Iod angeätzt sind, in 500 mL siedendem THF wird unter starkem Rühren innerhalb von 2 h eine Lösung von 50.9 g (0.32 mol) *t*BuPCl₂ und 22.0 g (0.16 mol) PCl₃ in 200 mL THF getropft. Das gelbe Gemisch wird noch 1 h in der Siedehitze gerührt und dann das Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Man nimmt den Rückstand in 800 mL *n*-Pentan auf, saugt vom Unlöslichen ab, wäscht dreimal mit je 400 mL Pentan nach und zieht von den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel erneut ab. Der gelbe, viskose Rückstand wird in 100 mL Pentan gelöst und P₈*t*Bu₆ durch Kristallisation bei Raumtemperatur (1 d) abgetrennt. Nach Einengen des Filtrats auf 40 mL wird zweimal an Al₂O₃ mit Pentan unter ³¹P-NMR-spektroskopischer Kontrolle chromatographiert. Die Endreinigung erfolgt durch präparative Hochdruckflüssigkeitschromatographie (Nucleosil-5-C18-Säule, Methanol, Auffangkolben: –78°C). Rasches Abdampfen des Lösungsmittels (Bad: –30°C, Kühlfalle: –196°C, Druck: 0.3 Torr) ergibt 0.59 g reines **2** (2%, bezogen auf *t*BuPCl₂; nicht optimiert).

Eingegangen am 26. Februar 1985 [Z 1193]

Direkter Strukturbeweis für das Pentazol-Ringsystem in Lösung durch ¹⁵N-NMR-Spektroskopie**

Von Raffaello Müller, John D. Wallis und Wolfgang von Philipsborn*

Benzoldiazoniumchlorid **1a** reagiert mit Lithiumazid in Methanol unter Bildung von Phenylazid **3a** und molekularem Stickstoff. Huisgen und Ug^[2] beobachteten, daß diese Reaktion über zwei Mechanismen abläuft. Für den einen wurde Phenylpentazol **2a** als Zwischenprodukt vorgeschlagen^[3]. Dessen Symmetrie erklärt die Gleichverteilung einer ¹⁵N-Markierung aus dem terminalen N-Atom des Diazoniumsalzes **1a** auf die Zersetzungsprodukte Phenylazid **3a** und Stickstoff (Schema 1). In der Folge wurde eine Serie von kristallinen *p*-substituierten Phenylpentazolen bei tiefer Temperatur (–30°C) isoliert^[4], und kürzlich konnte die Struktur des stabilsten Vertreters, *p*-Dimethylaminophenylpentazol **2b**, durch Röntgendiffraktion bei 128 K bestimmt werden^[5]. Wir haben nun die ¹⁵N-NMR-Spektroskopie herangezogen, um diese instabile Verbindung in Lösung bei 238 K zu beobachten und ihre Zersetzung bei höherer Temperatur zu verfolgen.



Schema 1.

Das ¹⁵N-NMR-Spektrum einer Lösung von kristallinem **2b** mit natürlicher Isotopenverteilung in CDCl₃, gemessen bei 40.56 MHz (9.4 T) und 238 K, ist in Abbildung 1a wiedergegeben. Sogar bei dieser tiefen Temperatur hat sich das Pentazolderivat während der langen Meßzeit (40 h) teilweise unter Bildung von Stickstoff und *p*-Dimethylaminophenylazid **3b** zersetzt; Stickstoff liefert ein breites Signal bei δ = –73^[6,7]; die Anwesenheit von **3b** ist durch einen Vergleich mit dem Spektrum einer authentischen Probe (Abb. 1b) gesichert. Die Zuordnung der vier ¹⁵N-Resonanzen von **3b** beruht auf Literaturdaten über Phenylazide^[8]. Nur diese Resonanzlinien wurden beobachtet, als das Spektrum der Pentazol-Lösung nach 24 h bei Raumtemperatur erneut gemessen wurde. Die übrigen vier Si-

- [1] Übersichten: a) M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; b) M. Baudler, V. Arndt, *Z. Naturforsch. B39* (1984) 275; c) M. Baudler, *Z. Chem.* 24 (1984) 352.
- [2] M. Baudler, Y. Aktalay, J. Hahn, E. Därr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981) 20.
- [3] a) K. Issleib, M. Hoffmann, *Chem. Ber.* 99 (1966) 1320; b) M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, *Z. Naturforsch. B31* (1976) 1305.
- [4] M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 967.
- [5] M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K.-F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Fehér, *Angew. Chem.* 93 (1981) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 406.
- [6] a) M. Baudler, B. Makowka, *Z. Naturforsch. B*, im Druck; b) M. Baudler, H. Tschäbunin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 511 (1984) 77.
- [7] IR (<600 cm^{–1}, KI-Preßling): 585 (w), 524 (vw), 509 (vw), 490 (vw), 398 (w, sh), 391 (m), 371 (w, sh), 367 (w), 350 (vw), 337 (vw) cm^{–1}.
- [8] ¹³C{¹H,³¹P}-NMR ([D₆]Benzol, 27°C, 75.47 MHz): 33.9, 33.7, 33.6, 33.2, 32.5 (PC), 32.7, 32.0, 31.4, 30.1, 29.0 (PCC). – ¹H{³¹P}-NMR ([D₆]Benzol, 24°C, 300.13 MHz): 1.45 (P²*t*Bu), 1.56 (P³*t*Bu), 1.39 (P⁴*t*Bu), 1.25 (P⁶*t*Bu), 1.37 (P⁷*t*Bu).
- [9] a) A. Bax, R. H. Griffey, B. L. Hawkins, *J. Magn. Reson.* 22 (1976) 345; b) W. E. Hull, persönliche Mitteilung.
- [10] A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 44 (1981) 542.
- [11] a) M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hahn, *Chem. Ber.* 116 (1983) 847; b) M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Naturforsch. B38* (1983) 955; c) M. Baudler, J. Hellmann, T. Schmidt, *ibid.* B38 (1983) 537.
- [12] Zunächst wurde für die nur massenspektrometrisch identifizierte Verbindung ein Bicyclo[2.2.1]heptaphosphan-Gerüst angenommen [1c].

[*] Prof. Dr. W. von Philipsborn, Dipl.-Chem. R. Müller
Organisch-chemisches Institut der Universität
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)

Dr. J. D. Wallis
Laboratorium für Organische Chemie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] ¹⁵N-NMR-Spektroskopie, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Royal Society of London (J. D. W.) und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken Prof. J. D. Dunitz für sein Interesse an dieser Arbeit. – 13. Mitteilung: [1].

gnale in Abbildung 1a werden dem Pentazolderivat **2b** zugeschrieben, eines der $N(CH_3)_2$ -Gruppe ($\delta = -324.6$) und drei dem fünfgliedrigen Homocyclus (N-1: $\delta = -80.0$, N-2,5: $\delta = -27.1$, N-3,4: $\delta = +4.9$, Tabelle 1).

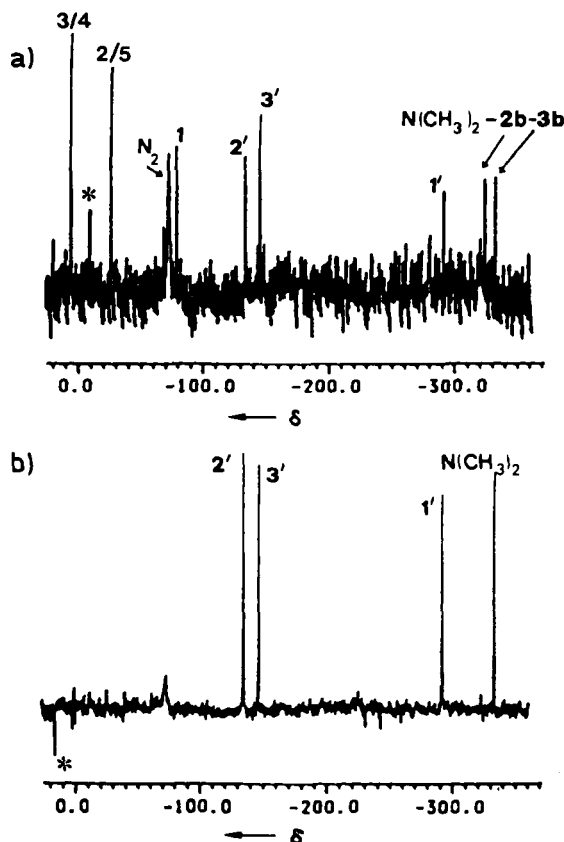


Abb. 1. ^{15}N -NMR-Spektren (40.56 MHz) von a) Pentazol **2b**, 0.04 M in CDCl_3 , 238 K (siehe auch Tabelle 1 [a]) und b) authentischem Azid **3b**, 0.21 M in CDCl_3 , 253 K (siehe auch Tabelle 1 [b]). Das schwache Signal bei $\delta = -73$ resultiert vermutlich von N_2 aus der Zersetzung des Azids; * bezeichnet elektronische Störsignale.

Tabelle 1. ^{15}N -Verschiebungen in δ -Werten (± 0.3 ppm) relativ zu externem $\text{CH}_3^{15}\text{NO}_2$; Solvens CDCl_3 [15].

	T [K]	N-1	N-2,5, N-2'	N-3,4	$N(CH_3)_2$
2b	238	- 80.0	- 27.1	+ 4.9	-324.6 [a]
3b	238	-292.2	-134.6	-146.2	-333.2 [a]
	297	-292.7	-134.4	-147.0	-335.0 [a, b]
^{15}N - 2b	253		- 27.5		[c]
^{15}N - 3b	273		-135.3		[d]
	295		-135.0		[d]

[a] Daten einer Lösung von 80 mg kristallinem **2b** in 10 mL CDCl_3 , 0.07 M an $\text{Cr}(\text{acac})_3$. [b] Daten einer authentischen Probe von **3b**, 348 mg in 10 mL CDCl_3 , 0.07 M an $\text{Cr}(\text{acac})_3$. [c] Daten einer kristallinen Probe von [2(5)- ^{15}N]-Pentazol **2b**, 99% ^{15}N , 25 mg in 10 mL CDCl_3 , 0.06 M an $\text{Cr}(\text{acac})_3$. [d] Gleiche Probe wie in [c], nach Zersetzung.

Die Resonanzlinie bei $\delta = -80.0$ kann in Analogie zu anderen Azolen^[9] dem einzigen dreifach koordinierten N-Atom N-1 zugeordnet werden. Die additiven Abschirmungssinkremente aus Azolen^[10] ließen einen Bereich von $\delta = -70$ bis -90 für N-1 erwarten. Die Abschirmung des dreifach koordinierten N-Atoms nimmt in der Reihe 1-Methylpyrazol ($\delta = -180.8$)^[11], 2-Methyl-1,2,3-triazol ($\delta = -134.0$)^[9], 2-Methyltetrazol ($\delta = -105.3$)^[9] und Pentazol **2b** ($\delta = -80.0$) stetig ab. Die Signale von N-2,5 und N-3,4 wurden anhand des Spektrums von N-2-markiertem

2b (Abb. 2a) zugeordnet, welches aus dem terminal ^{15}N -markierten Diazoniumsalz **1b** gewonnen wurde^[12]. Die δ -Werte von N-2,5 und N-3,4 liegen zwar im erwarteten Bereich, lassen sich aber mit den additiven Abschirmungssinkrementen^[10] nicht berechnen. Nach der Zersetzung von **2b** erscheint die ^{15}N -Markierung wie erwartet in der zentralen Position der N_3 -Gruppe von **3b** und im Stickstoff^[13] (Abb. 2b).

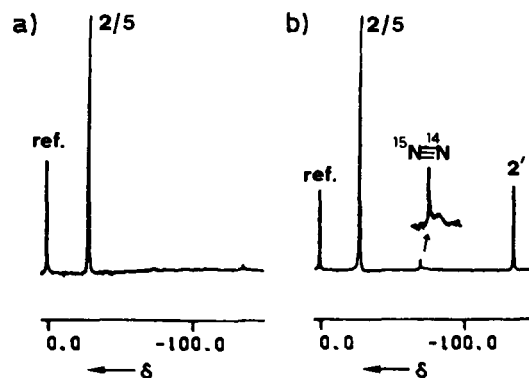


Abb. 2. ^{15}N -NMR-Spektren (40.56 MHz) von a) [2(5)- ^{15}N]-Pentazol **2b**, 0.013 M in CDCl_3 , 253 K (siehe auch Tabelle 1 [c]) und b) markiertem Pentazol **2b** (0.013 M, CDCl_3) während der Zersetzung zu [2- ^{15}N]-**3b** und markiertem $^{15}\text{N} = ^{14}\text{N}$ [13] bei 273 K.

Es ist damit bewiesen, daß **2b** auch in Lösung einen Pentazolring enthält. Eine elektronenziehende Wirkung der Pentazolgruppe wird aus der Entschirmung des Dimethylamino-N-Atoms ($\delta = -324.6$) relativ zu N,N -Dimethylanilin ($\delta = -338 \pm 2$) erkennbar. Ähnliche Effekte werden beobachtet, wenn die Pentazolgruppe durch CN ($\delta = -325.4$) oder CHO ($\delta = -323.1$) ersetzt wird, aber eine noch größere Entschirmung bewirkt die NO_2 -Gruppe ($\delta = -316.5$)^[14]. Die kristallographischen Resultate haben gezeigt, daß der induktive Effekt der Pentazolgruppe etwa demjenigen der Nitrogruppe entspricht. Folglich kann aus den ^{15}N -NMR-Daten der Schluß gezogen werden, daß die Pentazol- ein schwächerer π -Acceptor als die Nitrogruppe ist.

Eingegangen am 26. Februar,
ergänzt am 29. März 1985 [Z 1194]

- [1] C. M. Adams, W. von Philipsborn, *Chem. Magn. Reson.* 22 (1985) 130.
- [2] R. Huisgen, I. Ugi, *Chem. Ber.* 90 (1957) 2914; I. Ugi, R. Huisgen, *ibid.* 91 (1958) 531.
- [3] I. Ugi, R. Huisgen, K. Clusius, M. Vecchi, *Angew. Chem.* 68 (1956) 753.
- [4] I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* 91 (1958) 2324.
- [5] J. D. Wallis, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 910.
- [6] Ein Signal mit gleicher Lage und ähnlicher Linienbreite wurde mit einer CDCl_3 -Lösung bei 233 K erhalten, welche mit N_2 gesättigt war und $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (0.07 M) enthielt.
- [7] Die ^{15}N -Resonanz von markiertem $^{15}\text{N} = ^{14}\text{N}$ wurde als relativ scharfe Linie bei $\delta = -70.5$ beschrieben (in Cyclopropan, 233 K, umgerechnet auf $\text{CH}_3^{15}\text{NO}_2$ als ext. Standard); vgl. J. G. Green, G. R. Dubay, N. A. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1264. - Siehe auch die Diskussion der δ -Werte und Linienbreiten von N_2 in [13].
- [8] J. Müller, *Z. Naturforsch. B34* (1979) 437.
- [9] R. Müller, W. von Philipsborn, unveröffentlicht.
- [10] M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb in G. A. Webb (Hrsg.): *Annu. Rept. NMR Spectrosc.*, Vol. 11B, Academic Press, London 1981, S. 77.
- [11] I. I. Schuster, C. Dyllick-Brenzinger, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1765.
- [12] Umsetzung von N,N -Dimethyl-1,4-diaminobenzol in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (5:1) bei -10°C mit einem Äquivalent $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ (99% ^{15}N) in einem minimalen H_2O -Volumen ergab nach 4 h Rühren eine Lösung des entsprechenden Diazoniumchlorids mit ^{15}N -Markierung am N_α -Atom. Abkühlung auf -30°C , Verdünnung mit kaltem Methanol (gleiches Volu-

men) und Behandlung mit methanolischer LiN_3 -Lösung lieferte wie beschrieben [4] das gewünschte Pentazol.

- [13] Das Signal des markierten $^{15}\text{N} \equiv ^{14}\text{N}$ erscheint als scharfe Linie bei $\delta = -70.1$, in guter Übereinstimmung mit [7]. Es wird echt-gelöstem N_2 zugeordnet und wegen der geringen Konzentration nur mit markierter Substanz beobachtet. Die breite N_2 -Absorption mit Zentrum bei $\delta = -73$ in Abbildung 1 und Abbildung 2b rührt vermutlich von gasförmigem N_2 in Mikrobläschen und der damit verbundenen lokalen Feldinhomogenität her.
- [14] J. Dorie, B. Mechin, G. Martin, *Org. Magn. Reson.* 12 (1979) 229. Die publizierten chemischen Verschiebungen wurden auf $\text{CH}_3^{15}\text{NO}_2$ als ext. Standard umgerechnet.
- [15] Die ^{15}N -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-AM-400-w.b.-Spektrometer bei 40.56 MHz in 20 mm-Probenröhrchen mit $\text{Cr}(\text{acac})_3$ als Relaxationsreagens gemessen ($\text{AT} = 0.8 \text{ s}$, $\alpha = 23^\circ$, ohne ^1H -Entkopplung).

Dischwefelmonoxid als Komplexligand – Herstellung und Molekülstruktur von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{O})^{**}$

Von Max Herberhold*, Bertram Schmidkonz, Manfred L. Ziegler und Thomas Zahn

Professor Helmut Behrens zum 70. Geburtstag gewidmet

Freies Dischwefelmonoxid, S_2O , ist in der Gasphase unterhalb 1 Torr einige Tage beständig; es zersetzt sich zu SO_2 und Polyschwefeloxiden^[1]. Wie das isovalenzelektronische SO_2 ist es gewinkelt^[1].



Als Komplexligand kann S_2O bei der Oxidation von S_2 -Liganden entstehen. Aus den bisher bekannten drei S_2O -Komplexen lassen sich jedoch nur unzureichende Schlüsse über die koordinativen Eigenschaften von S_2O ableiten, weil für die einkernigen Komplexe 1^[2] und 2^[3] keine Strukturuntersuchungen vorliegen, der röntgenographisch gesicherte Zweikernkomplex 3^[4] aber S_2O -Brücken enthält.

$[(\text{dppe})_2\text{Ir}(\text{S}_2\text{O})]\text{Cl}$ 1, dppe: Bis(diphenylphosphino)ethan

$[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{S}_2\text{O})\text{Cl}]$ 2, Cp: η^5 -Cyclopentadienyl

$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{O})(\text{S}_2\text{C}-\text{NEt}_2)_2]$ 3

Wir haben durch Umsetzung des Tetrahydrofuran(THF)-stabilisierten Komplexfragments $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl), das bei der Photolyse von 4 in THF entsteht^[5], mit Schwefel im Überschuß einen braunen Dischwefelkomplex 5 hergestellt und ihn durch Luftoxidation in rotes 6 umgewandelt^[6]. Der einkernige Neutralkomplex 6 ist eine geeignete Modellverbindung, die Aussagen über den Liganden S_2O ermöglicht.

In Tabelle 1 sind die charakteristischen IR- und NMR-Daten der Komplexe 4–6 zusammengestellt. Nach den Kraftkonstanten $k(\text{CO})$ der Carbonylschwingungen, die sich aus den $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen errechnen lassen, nimmt

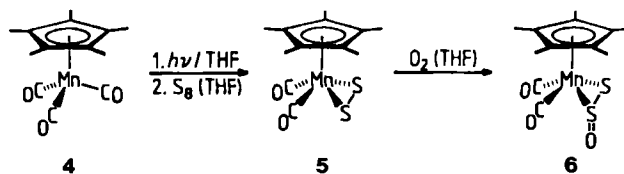


Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Komplexe 4–6.

	4	5	6
IR			
$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] [a]	2002 s 1917 vs	1993 vs 1946 vs	2000 vs 1952 vs
$k(\text{CO})$ [$\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$] [b]	15.28	15.67	15.77
^1H -NMR [c]			
$\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$	1.85	1.76	1.71
^{13}C -NMR [c]			
$\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$	10.2	9.8	9.3
$\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$	95.4	102.0	100.9

[a] In THF. [b] Berechnet nach F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 4432. [c] In CDCl_3 , 0°C .

die Rückbindung vom Metall zu den CO-Liganden ab, wenn eine CO-Gruppe in 4 durch S_2 oder S_2O ersetzt wird. Bei S_2 ist der Acceptorcharakter höher als bei CO; dies hatte sich schon bei einer früheren Untersuchung an $[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{S}_2]$ ^[7] ergeben. Offensichtlich kann S_2 mehr Ladung aus dem Komplexfragment $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2]$ abziehen als Kohlenmonoxid. Ein weiterer, wenn auch geringerer Anstieg in der Acceptorkapazität tritt auf, wenn der Ligand S_2 zu S_2O oxidiert wird.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse von 6 (Abb. 1) ist der Ligand Dischwefelmonoxid über beide Schwefelatome an das Metall koordiniert. Die Mn–S-Bindungen sind lang und etwas unterschiedlich, wobei das den Sauerstoff tragende, zentrale Atom S(2) pyramidale Umgebung hat und

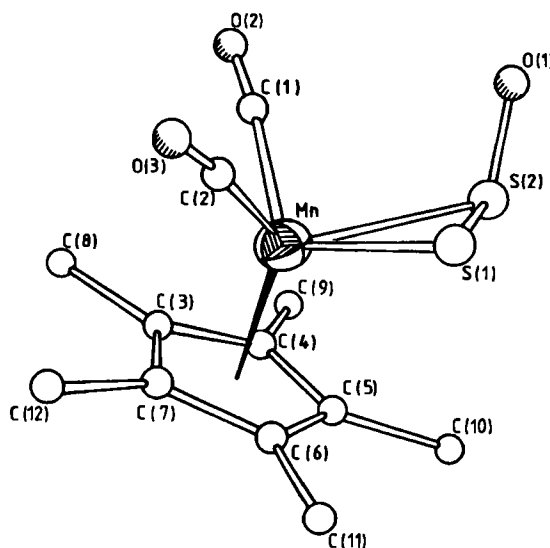


Abb. 1. Molekülstruktur von 6 im Kristall. $\text{Pbn}2_1\text{-C}_{2v}^2$, $Z = 4$, $a = 843.1(4)$, $b = 1229.9(4)$, $c = 1394.3(1.1)$ pm; $R_{\text{iso}} = 0.139$, $R_{\text{aniso}} = 0.056$, $R_w = 0.048$. – Ausgewählte Strukturdaten ([pm] bzw. $^\circ$): Mn–S(1) 232.8(5), Mn–S(2) 240.0(5), S(1)–S(2) 201.3(8), S(2)–O(1) 152.1(13); S(1)–Mn–S(2) 50.4(2), Mn–S(1)–S(2) 66.7(2), Mn–S(2)–S(1) 63.0(2), Mn–S(2)–O(1) 114.6(5), S(1)–S(2)–O(1) 117.4(6). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51386, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[*] Prof. Dr. M. Herberhold, Dipl.-Chem. B. Schmidkonz
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. T. Zahn
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

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