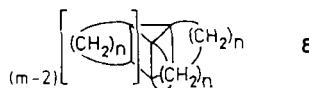


Formel 8^[1,4] oder als ein tetrameres Cyclopentin betrachtet werden^[4].



Eingegangen am 6. November 1987 [Z 2494]

- [1] R. Criegee, *Angew. Chem.* 74 (1962) 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1 (1962) 519; H. Iwamura, K. Morio, H. Kihara, *Chem. Lett.* 1973, 457.
- [2] Bei der Photolyse von *syn*- und *anti*-Perfluorocamethylcyclo-[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien entsteht Perfluorocamethylcuban: L. F. Pelosi, W. T. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4311.
- [3] E. Osawa, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2621.
- [4] R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Hekman, H.-D. Martin, *Chem. Ber.* 106 (1973) 28; H. Iwamura, H. Kihara, K. Morio, T. Kunii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1973) 3248.
- [5] R. Gleiter, W. Schäfer, A. Flatow, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 372; R. Gleiter, W. Sander, *Angew. Chem.* 97 (1985) 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 566; R. Gleiter, M. Karcher, R. Jahn, H. Irgartinger, *Chem. Ber.* 121 (1988) 735.
- [6] R. Gleiter, M. Karcher, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 195.
- [7] Eine Röntgenstrukturuntersuchung an Kristallen von 4 durch M. L. Ziegler und B. Nuber (Heidelberg) ergab eine starke Fehlordnung. Als mittlerer Bindungsabstand zwischen den beiden Olefineinheiten ergab sich 2.6 Å.
- [8] H. Günther: *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1983, S. 229.
- [9] H. M. Frey, H.-D. Martin, M. Hekman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 204; R. S. Case, M. J. S. Dewar, S. Kirschner, R. Pettit, W. Siegeir, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7581.
- [10] R. Criegee, R. Huber, *Chem. Ber.* 103 (1970) 1855.
- [11] Gaschromatographische Untersuchungen (Carbowax, OV 101, 180°C) legen nahe, daß 5 auch thermisch in 4 umlagert.
- [12] Die erhaltenen chemischen Verschiebungen wurden mit denen von Methylcuban (E. W. Della, P. E. Pigou, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1085), gespannten Cyclopentenen (L. Fitjer, U. Kliebisch, D. Wehle, S. Modarelli, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1661) und überbrückten Cyclooctatetraenderivaten (L. A. Paquette, M. P. Trova, *ibid.* 27 (1986) 1895; *ibid.* 28 (1987) 2795) verglichen.
- [13] D. Ginsburg: *Polypropellanes*, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- [14] A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* 109 (1983) 189, zit. Lit.

Synthese und Struktur von $[\text{ClV}(\text{OSiMe}_3)\text{N}_2\text{PPh}_2]_2$, dem ersten Cyclodimetallaphosphazenen – ein achtgliedriger, planarer, ungesättigter Heterocyclohexa^{**}

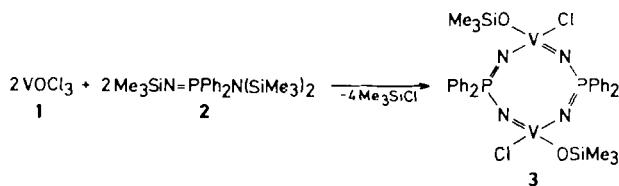
Von Michael Witt*, Herbert W. Roesky,
Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick
Professor Ulrich Wannagat zum 65. Geburtstag gewidmet

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese von sechsgliedrigen Cyclometallaphosphazenen mit einem 6π -Elektronengerüst^[1]. Achtgliedrige Cyclophosphazene, in denen ein oder zwei Phosphoratome durch ein Übergangsmetall ersetzt sind, waren nicht bekannt. Wir beschreiben hier die erste Synthese eines solchen Cyclodimetallaphosphazens.

Vanadylchlorid 1 reagiert mit $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PPh}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 2 in Dichlormethan oder Acetonitril unter Me_3SiCl -Abspaltung zu $[\text{ClV}(\text{OSiMe}_3)\text{N}_2\text{PPh}_2]_2$ 3^[2]. 3 ist eine ziegelrote, äußerst feuchtigkeitsempfindliche Substanz; für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ bei -30°C .

[*] Dr. M. Witt, Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. M. Noltemeyer, Prof. G. M. Sheldrick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[5] bestätigt das Vorliegen eines innerhalb der Fehlergrenzen planaren achtgliedrigen Ringes. Im Gegensatz zu den beiden anderen cyclischen Systemen mit einer N-V-N-Einheit im Ring, $[\text{S}_2\text{N}_3\text{VCl}_2]_n$ ^[6] und $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}_3\text{VCl}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ^[11], die oktaedrische Koordination am Metallatom aufweisen, zeigt das Vanadiumatom in 3 nur tetraedrische Koordination, wie sie in den meisten offenkettigen Nitrenvanadiumverbindungen beobachtet wird^[7]. Die V-N-Bindungen sind ca. 5–15 pm kürzer als die in $[\text{S}_2\text{N}_3\text{VCl}_2]_n$ ^[6], sie entsprechen denen in offenkettigen Systemen^[7].

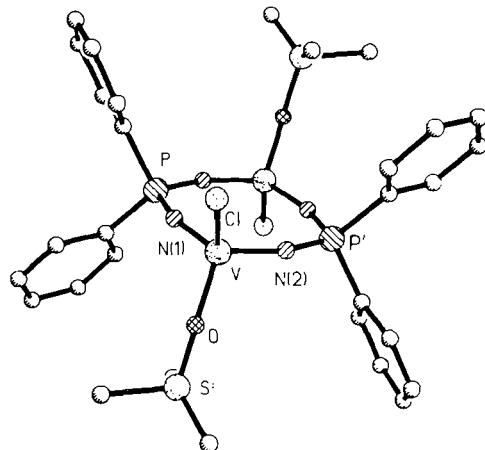
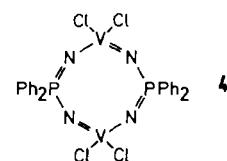


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Wichtige Bindungslängen [pm]: V-N(1) 167.9(5), V-N(2) 166.0(5), V-O 173.5(5), V-Cl 221.4(2), P-N(1) 161.8(5), P'-N(2) 162.1(5), O-Si 162.5(5). Bindungswinkel [°] im zentralen achtgliedrigen Ring an V 110.8(3), N 158.4(3), P 116.9(3). Das Molekül weist ein kristallographisches Inversionszentrum auf.

Die P-N-Bindungslängen dagegen liegen im Bereich der Bindungslängen ähnlicher Cyclophosphazensysteme^[1,8]. Die Winkel an den Stickstoffatomen sind verglichen mit denen in $\text{P}_4\text{N}_4\text{F}_8$, dem einzigen bisher bekannten planaren achtgliedrigen Phosphazensring^[9], um 10° aufgeweitet.

Bei massenspektrometrischen Untersuchungen von 3 konnte der Molekülpeak nicht beobachtet werden. Die ^1H -entkoppelten NMR-Spektren zeigen Singulets in den erwarteten Bereichen mit extrem großen Halbwertsbreiten, die sich auch bei tiefen Temperaturen nur unwesentlich veränderten und nicht auf Paramagnetismus zurückzuführen sind^[10].



Ähnliche Effekte treten bei 4 auf, das aus der Vanadiumumverbindung $[\text{Cl}_3\text{VNSiMe}_3]$ ^[11] und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PPh}_2\text{Cl}$ zugänglich ist. 4 lässt sich nicht durch Reaktion von 3 mit SOCl_2 oder PCl_5 erhalten^[12].

Eingegangen am 16. November,
veränderte Fassung am 23. Dezember 1987 [Z 2501]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, M. Witt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 98 (1986) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 477; H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, H. G. Schmidt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 847; K. V. Katti, H. W. Roesky, M. Rietzel, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 814.

[2] *Arbeitsvorschrift* für 3: 1.7 g (10 mmol) 1 in 20 mL CH_3CN werden zu einer Lösung von 4.3 g (10 mmol) 2, hergestellt durch Oxidation [3] von $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$ [4] mit Me_3SiN_3 , unter N_2 , in 100 mL CH_3CN getropft. Nach 24 h Röhren wird der orangefarbene Niederschlag abfiltriert, mit wenig CH_3CN gewaschen, in CH_2Cl_2 gelöst und mit wenig CH_3CN versetzt. Bei -30°C kristallisieren große ziegelrote Rhomben von 3. $\text{Fp} = 206^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 3.1 g (80%). IR: $\tilde{\nu} = 1580\text{ w, } 1430\text{ s, } 1248\text{ m, } 1187\text{ vs, } 1157\text{ m, } 1110\text{ vs, } 1065\text{ sh, } 1022\text{ m, } 995\text{ m, } 901\text{ vs, } 845\text{ sh, } 836\text{ vs, } 748\text{ m, } 726\text{ s, } 704\text{ sh, } 680\text{ s, } 662\text{ sh, } 533\text{ s cm}^{-1}$.

[3] M. Witt, unveröffentlicht; in Analogie zu $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiPh}_3)\text{NHSiPh}_3$ (K. L. Paciorek, R. H. Kratzer, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 2426). 2 wurde erstmals von W. Wolfberger und H. Hager beschrieben (Z. Anorg. Allg. Chem. 425 (1976) 169).

[4] H. Nöth, G. Meinel, Z. Anorg. Allg. Chem. 349 (1967) 225.

[5] Kristallstrukturanalyse von 3: Raumgruppe *Pbca*, $a = 1162.0(1)$, $b = 1690.4(1)$, $c = 2111.3(8)$ pm, $V = 3.9507\text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\mu = 0.7\text{ mm}^{-1}$ (MoK_α); 4069 gemessene Intensitäten, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, empirische Absorptionskorrektur, 2499 beobachtete Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Patterson- und Fourier-Methoden) und -verfeinerung verwendet, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome (teilweise durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert) mit einem „riding“-Modell verfeinert, $R = 0.067$ ($R_w = 0.073$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52826, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] H. W. Roesky, J. Anhaus, H. G. Schmidt, G. M. Sheldrick, M. Noltemeyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1207.

[7] Übersicht über Bindungsverhältnisse und -ordnungen von Übergangsmetall-Stickstoff-Verbindungen: K. Dehncke, J. Strähle, *Angew. Chem.* 93 (1981) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 413.

[8] H. R. Allcock: *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York 1972.

[9] H. McD. McGeachin, F. R. Tromans, *J. Chem. Soc.* 1961, 4777.

[10] ^{31}P -NMR: $\delta = 24.0$ ($\Delta_{1/2} \approx 30$ Hz); ^{31}P -NMR: $\delta = -12.6$ ($\Delta_{1/2} \approx 1000$ Hz); ^{31}V -NMR: $\delta = -394.7$ ($\Delta_{1/2} \approx 500$ Hz). Das Locksignal ist scharf. Nach ESR-Untersuchungen (Dr. D. Marsh, Göttingen) liegen im festen Zustand keine ungepaarten Elektronen vor.

[11] E. Schweda, K. D. Scherfse, K. Dehncke, Z. Anorg. Allg. Chem. 528 (1985) 117.

[12] Über die Synthese und Charakterisierung von 4 wird an anderer Stelle berichtet.

Ein- und zweikernige Nickel(0)-Komplexe von Butadiin**

Von Werner Bonrath, Klaus R. Pörschke,
Günther Wilke, Klaus Angermund und Carl Krüger
Professor Klaus Hafner zum 60. Geburtstag gewidmet*

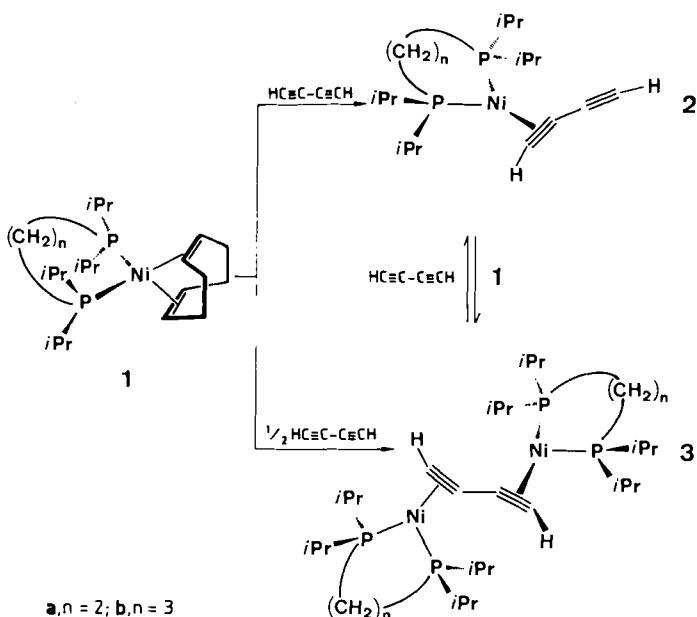
Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Nickel(0)-Komplexe mit Ethin und 1-Alkinen^[1, 2] als Liganden interessierte, ob auch Butadiin an Nickel(0) komplexgebunden werden kann. Koordinationsverbindungen aus Butadiin und Übergangsmetallen wurden bislang nicht näher beschrieben^[3]. Butadiin, das in großen Mengen als Nebenprodukt der technischen Acetylen-Herstellung im Lichtbogen anfällt, polymerisiert äußerst leicht und neigt zu Explosion in Gegenwart von Luftsauerstoff. Es ist deshalb bisher kaum verwertbar. Die in diesem Beitrag beschriebenen komplexchemischen Untersuchungen liefern möglicherweise eine Grundlage für katalytische Umwandlungen von Butadiin.

[* Dr. K. R. Pörschke, Dipl.-Chem. W. Bonrath, Prof. Dr. G. Wilke,
Dr. K. Angermann [*], Prof. Dr. C. Krüger [*]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 101353, D-4330 Mülheim an der Ruhr 1

[] Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

[**] Wir danken Dr. R. Benn und Dr. R. Mynott für die NMR-Spektren sowie Dr. K. Seevogel für die IR-Spektren.

Komplexe vom Typ $[L_2M(\text{cod})]$ ($M = \text{Ni, Pd, Pt}$; $L = \text{PR}_3$ oder $L_2 = R_2P(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$ ($n = 2, 3$), bpy; cod = 1,5-Cyclo-octadien) reagieren mit Butadiin unter Freisetzung von cod zu ein- oder mehrkernigen Verbindungen $[(L_2M)_m(\text{HC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH})]$, $m = 1, 2^{[4]}$. So führen die Umsetzungen von **1a** und **1b**^[4], die aus $[\text{Ni}(\text{cod})_3]^{[5]}$ und $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}-i\text{Pr}_2$ bzw. $i\text{Pr}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{P}-i\text{Pr}_2$ entstehen, mit einem oder einem halben Äquivalent Butadiin in Pentan bei -30°C zu intensiv roten Reaktionslösungen, aus denen sich langsam die Einkernkomplexe **2a** (feine gelbe Nadeln) bzw. **2b** (lange gelbe Nadeln) oder die Zweikernkomplexe **3a** (lange gelbe Nadeln) bzw. **3b** (dunkelgelbe Nadeln)^[4] in über 90% Ausbeute abscheiden. Die Komplexe **2** werden durch Umsetzung mit den cod-Komplexen **1** in die Zweikernkomplexe **3** überführt, die wiederum durch Zugabe von Butadiin in die Einkernkomplexe **2** umgewandelt werden können.



Die Verbindungen **1–3** sind kristallin, bei Raumtemperatur unter Schutzgas beständig und in Pentan gut löslich. Ihre spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Mit $\text{P}(\text{OPh})_3$ werden alle Liganden vom Nickel(0)-Zentrum verdrängt; von dem dabei aus **2** und **3** freigesetzten Butadiin lassen sich gaschromatographisch bis zu 85% der theoretisch zu erwartenden Menge nachweisen. Bei der Reaktion von **3b** mit vier Äquivalenten CO (Pantan, 20°C) polymerisiert das vom Nickel-Zentrum verdrängte Butadiin, und es entstehen zwei Äquivalente $[\text{iPr}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{P-iPr}_2]\text{Ni}(\text{CO})_2$ ($^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 36.3$). Bisher ist es nicht gelungen, das in **2** und **3** gebundene Butadiin mit freiem Butadiin, Ethin, Butadien oder CO_2 zu verknüpfen; Reaktionen mit Tetrafluorethen werden derzeit untersucht.

In den Massenspektren von 1-3 werden die Peaks der Molekülionen aufgefunden; die einkernigen Komplexe 2 fragmentieren unter Abspaltung des Butadiin-Liganden. In den IR-Spektren von 2 beobachtet man zwei intensive Banden bei ca. 2060 und ca. 1670 cm^{-1} , die den $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungen der freien bzw. der koordinierten Dreifachbindung zuzuordnen sind. In den Spektren von 3 mit einem verbrückenden Butadiin-Liganden treten zwei Banden bei ca. 1760 und ca. 1600 cm^{-1} auf, die auf koordinierte Dreifachbindungen zurückzuführen sind. Im Ra-