

Scheme 1.

3→4) beschreiben Nixon et al.^[7]. Der gleichen Arbeitsgruppe gelang auch die Isolierung eines Rhodiumkomplexes mit einer P=CR–C(O)–CR=P-Einheit (R = Adamantyl) (vgl. 5).

Arbeitsvorschrift

Bei der Reaktion von 1.0 g (4.3 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$ [3] mit 1.0 g (10.0 mmol) $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ [4] in Hexan bei 25°C entsteht zunächst ein leuchtend gelber Feststoff. Nach mehrstündigem Rückflußerhitzen schlägt die Farbe der Reaktionslösung nach orange um. Der Filtrationsrückstand dieser Lösung, ein orangefarbener Feststoff, enthält keinen Phosphor. Durch Eindampfen des Filtrats im Vakuum und anschließende Sublimation des Rückstands bei 35°C und 10^{-3} Torr erhält man 0.625 g 1 als farblosen Feststoff (2.74 mmol, 63% Ausbeute).

Eingegangen am 9. Februar 1988 [Z 2611]

CAS-Registry-Nummern:

1: 114491-61-1 / $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$: 12129-51-0 / $t\text{BuC}\equiv\text{P}$: 78129-68-7.

- [1] a) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 644; b) P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737; c) P. Binger, B. Biedenback, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 764; d) P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 658.
- [2] A. R. Barron, A. H. Cowley, *Angew. Chem.* 99 (1987) 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 906; R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 908.
- [3] D. J. Sikora, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.* 25 (1986) 317.
- [4] G. Becker, G. Gressner, U. Uhl, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 16; G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 430 (1974) 66.
- [5] M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark, J. R. Van Wazer, *Top. Phosphorus Chem.* 5 (1967) 45.
- [6] 1: orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62), $Z=4$, $a=8.201(2)$, $b=10.066(4)$, $c=15.761(3)$ Å, $V=1301.1$ Å³; $\rho_{\text{ber}}=1.165$ g cm⁻³, $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda=0.71069$ Å, $\mu=2.98$ cm⁻¹). 1751 unabhängige Reflexe, 823 Reflexe [$I > 3.0\sigma(I)$] wurden zur Lösung (direkte Methoden) und zur Verfeinerung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate, Vollmatrix) der Struktur benutzt; $R(R_w)=0.0658$ (0.0859). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52980, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] S. I. Al-Resayes, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 928.

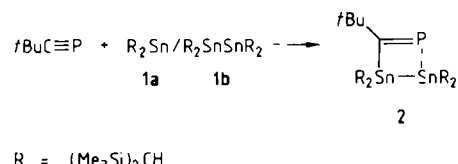
Bildung eines Phosphadistannacyclobutens durch Addition eines Distannens an ein Phosphaalkin**

Von Alan H. Cowley*, Stephen W. Hall,
Christine M. Nunn und John M. Power

Carbene^[1] und Silylene^[2] addieren sich an Phosphaalkine $\text{RC}\equiv\text{P}$ unter Bildung dreigliedriger Ringe, die PC-

Doppelbindungen enthalten. Wir fanden nun, daß mit analogen Zinnverbindungen andere Reaktionswege beschritten werden.

Das Stannyliden $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}$ liegt im Festkörper als Dimer **1b** vor^[3]; in Lösung existiert nach neuesten Erkenntnissen jedoch ein dynamisches Gleichgewicht mit dem Monomer **1a**^[4]. $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ ^[5] reagiert mit dieser Monomer-/Dimer-Mischung zu **2**, dem ersten Phosphadistannacyclobuten.



Die chemische Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum von **2**^[6] liegt im Erwartungsbereich für eine P=C-Einheit^[7]. Zwei Sätze von ¹¹⁷Sn/¹¹⁹Sn-Satelliten im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum sowie zwei getrennte ¹¹⁹Sn-Signale beweisen darüber hinaus die Anwesenheit von zwei Zinnatomen. Die große Sn/Sn-Kopplungskonstante von 892.2 Hz ist in Einklang mit einer Zinn-Zinn-Bindung. Das Auftreten von vier Me₃Si-Signalen im ¹H- und im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum kann auf zwei nicht äquivalente Zinnatome sowie auf die Tatsache zurückgeführt werden, daß jede der (Me₃Si)₂CH-Gruppen diastereotop ist.

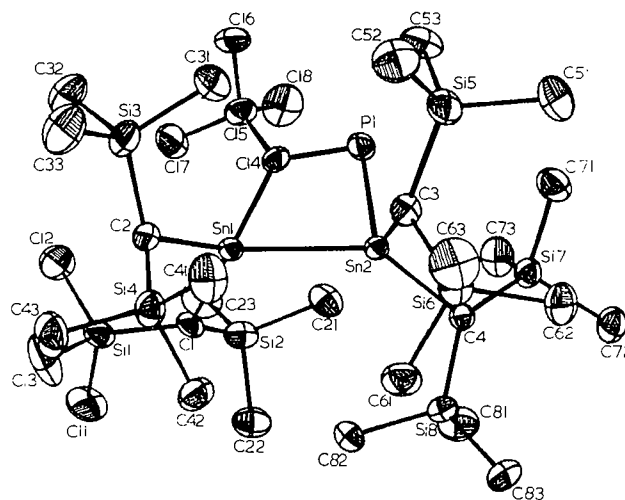
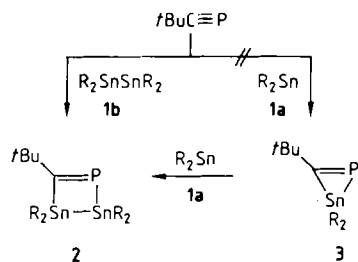


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Molekül 1: Sn1–Sn2 2.878(1), Sn1–C14 2.203(13), Sn2–P1 2.544(4), P1–C14 1.712(15); Sn2–Sn1–C14 76.1(4), Sn1–Sn2–P1 74.78(9), Sn2–P1–C14 94.5(4), Sn1–C14–P1 114.5(6).

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die angenommene Struktur^[8]. Jede asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle. Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen ist der Sn₂PC-Ring planar; die Winkelsumme am Ring-C-Atom beträgt 359.5° (Mittelwert). Im Gegensatz zum freien Distannen **1b**, das in *trans*-Konformation vorliegt^[3], weist die R₂SnSnR₂-Einheit in **2** eine *cis*-Konformation auf. Wie zu erwarten ist der SnSn-Abstand in **2** mit 2.886(1) Å (Mittelwert) etwas länger als in **1b** (2.768(1) Å), jedoch etwa ebenso lang wie im Distannen R₂(Cl)SnSn(Cl)R₂ (2.844(1) Å)^[9]. Der PC-Abstand entspricht mit 1.697(15) Å (Mittelwert) etwa einer Bindungsordnung von zwei^[7].

[*] Prof. Dr. A. H. Cowley, S. W. Hall, Dr. C. M. Nunn, Dr. J. M. Power
Department of Chemistry, The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) und der Robert A. Welch Foundation gefördert.



Prinzipiell könnte das Phosphadistannacyclobuten **2** entweder durch eine [2+2]-Cycloaddition des Distannens **1b** an $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ oder aber durch Insertion einer weiteren R_2Sn -Einheit in anfänglich gebildetes Phosphastanniren **3** entstanden sein. Wir konnten jedoch – selbst bei Anwendung des Phosphaalkins im Überschuß – keinen spektroskopischen Hinweis auf die Existenz von **3** finden. Auch reagiert das isoelektronische Stannyliden $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$, das ausschließlich als Monomer vorliegt^[10], nicht mit $t\text{BuC}\equiv\text{P}$. Somit dürfte **2** durch Reaktion von Distannen und Phosphaalkin entstanden sein.

Arbeitsvorschrift

Zu einer magentaroten Lösung von 0.66 g (0.76 mmol) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}$ in 30 ml. n -Hexan wurden bei 25°C mit einer Spritze 1.85 ml einer 0.42 M Lösung (0.76 mmol) $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ gegeben. Nach 6 h wurde die resultierende orange Lösung eingengt, und bei –20°C wurde mikrokristallines **2** erhalten. Umkristallisieren aus Dichlormethan lieferte reines **2** als orangerote Kristalle. Ausbeute: 0.18 g (24%), $\text{Pp} = 136\text{--}138^\circ\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 18. Februar 1988 [Z 2624]

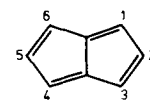
1,3,4,6-Tetraamino-2,5-diazapentalene: Delokalisierte antiaromatische Verbindungen**

Von Fritz Closs, Rudolf Gompper*, Heinrich Nöth und Hans-Ulrich Wagner

Kombinationen von Donor- und Acceptorsubstituenten stabilisieren, wie wir anhand von Beispielen gezeigt haben, Cyclopolyene mit (4n) π -Elektronen. Sie können dadurch sogar Eigenschaften von Arenen bekommen (z. B. positive Resonanzenergie^[1]). Der Frage nach der Doppelbindungsdelokalisierung in solchen Systemen konnte bis jetzt nur beim 2,4-Bis(diethylamino)cyclobutadien-1,3-dicarbonsäurediethylester^[2–4] nachgegangen werden; er weist im Gegensatz zu Tetra-*tert*-butylcyclobutadien^[5,6] eine „benzol-ähnliche“ Doppelbindungsdelokalisierung auf („ λ_{max} “ = 1.24; siehe unten). In Fortführung unserer Untersuchungen über 2,5-Diazapentalene^[7] haben wir uns die Frage gestellt, ob auch bei Pentalenen durch geeignete Donor-Acceptor-Substituenten eine Delokalisierung der Doppelbindungen zu erreichen wäre.

Am Beispiel von 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalen wurde nachgewiesen^[8–10], daß alkylierte Pentalene Bindungsalternanz aufweisen und daß eine schnelle Valenzisomerisierung stattfindet. Das ist in Einklang mit dem nach Binsch und Heilbronner et al.^[11,12] berechneten Doppelbindungsdelokalisierungsparameter „ λ_{max} “ (siehe Tabelle 1), der deutlich größer als der kritische Wert ist. 1,3,4,6-Tetraamino-, 2,5-Diaza- und vor allem 1,3,4,6-Tetraamino-2,5-diazapentalen haben „ λ_{max} “-Werte, die unter dem kritischen Wert liegen. Dies und die größeren HOMO-LUMO-Abstände lassen erwarten, daß 1,3,4,6-tetradonor-2,5-diacceptor-substituierte Pentalene aromatisch stabilisiert sind und ein delokalisiertes π -Bindungssystem aufweisen (vgl. auch ^[13]).

Tabelle 1. Substituenteneinfluß auf die Doppelbindungsdelokalisierung in Pentalenen ($\lambda_{\text{crit}} \approx 1.7$) [$\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC}$; $h_{NR_2} = 1.5$, $h_N = 0.5$]. In diesem Zusammenhang gelten die Ring-Stickstoffatome ebenfalls als Substituenten.



Substituenten	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [β]	λ_{max} ^a		
		neutral	Radikal-	Dikation
			kation	
keine (6 H)	0.471	2.357	1.358	1.312
1,3,4,6-Tetraamino (+ 2 H)	0.918	1.153	6.517	12.393
2,5-Diaza (+ 4 H)	0.738	1.677	1.505	2.539
1,3,4,6-Tetraamino-2,5-diaza	0.942	0.967	1.094	1.614

Die Umsetzung von Bernsteinsäureamid **1** mit Amidacetaten^[7] ist neben der Umsetzung von Bernsteinsäureester mit aromatischen Nitrilen^[14] eine einfache Methode zur Gewinnung von Pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2H,5H)-dionen, z. B. **5**. Als Amidacetale hatten wir bis jetzt ein Dimethylformamid-Derivat (vgl. **a**) und Dimethylbenzamidacetal (vgl. **b**) eingesetzt. Erhitzt man **1** mit Tetramethylharnstoffdiethylacetal (vgl. **c**), so resultiert in hoher Ausbeute eine farblose kristalline Verbindung. Es handelt sich aber nicht um das in Analogie zur roten Verbindung **5** erwartete Dion **3**, sondern um 3,6-Bis(dimethylamino)pyrro-

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. F. Closs, Dr. H.-U. Wagner
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Prof. Dr. H. Nöth
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] C. Wagner, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1257.
[2] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Angew. Chem.* 99 (1987) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 776.
[3] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2268; D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, T. Fjelberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *ibid.* 1986, 2387.
[4] K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7236.
[5] G. Becker, G. Gressner, U. Uhl, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 16; G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 430 (1974) 66.
[6] **2**: ¹H-NMR (300 MHz, C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = 0.26$ (s, 18 H), 0.30 (s, 18 H), 0.31 (s, 18 H), 0.34 (s, 18 H), 0.64 (s, 2 H), 1.47 (s, 9 H), 2.06 (s, 2 H); ¹³C/¹H-NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = 4.45$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 5.29 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 5.64 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 8.92 (s, ¹J_{SnC} = 48.3 Hz, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 15.31 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.2 (d, ³J_{PC} = 12.1 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ³¹P-NMR (121.5 MHz, C_6D_6 , 85% H_3PO_4 ext.): $\delta = 459.0$ (s, ¹J_{SnP} = 830.0 (¹¹⁷Sn), 796.0 (¹¹⁹Sn) Hz, ²J_{SnP} = 278.3 Hz); ¹¹⁹Sn-NMR (111.9 MHz, C_6D_6 , Me_4Sn ext.): $\delta = 58.6$ (d, ¹J_{PSn} = 827.2 Hz), 160.4 (d, ²J_{PSn} = 281.9 Hz, ¹J_{SnSn} = 892.2 Hz).
[7] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.
[8] I. triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 4$; $a = 20.749(3)$, $b = 22.123(4)$, $c = 12.435(3)$ Å, $\alpha = 105.07(2)$, $\beta = 93.31(2)$, $\gamma = 82.15(1)^\circ$, $V = 5460.2$ Å³, $\rho_{\text{calc}} = 1.224$ g cm⁻³; $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 11.68$ cm⁻¹); 14201 unabhängige Reflexe; 10513 Reflexe [$I > 3.0\sigma(I)$] wurden zur Lösung (direkte Methoden) und zur Verfeinerung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate, Vollmatrix) der Struktur benutzt; R (R_w) = 0.0602 (0.0816). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53151, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
[9] T. A. Al-Allaf, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. Pidcock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 548.
[10] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Riviere, M. Riviere-Baudet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 2004.