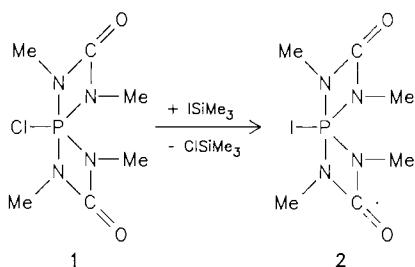


# 4-Iod-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza- $\lambda^5$ -phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion; Synthese und Struktur des ersten Iodphosphorans\*\*

Von Johannes Breker, Peter G. Jones, Dietmar Stalke und Reinhard Schmutzler\*

Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei den früher beschriebenen Iod-Phosphor-Verbindungen mit  $P^V$  handelte es sich, wie Messungen der elektrischen Leitfähigkeit<sup>[1, 2]</sup> zeigten, um Phosphoniumiodide mit tetrakoordiniertem P-Atom. Ein Bericht über ein bei der Oxidation von Triethylphosphit mit Iod<sup>[3]</sup> gebildetes stabiles Iodphosphoran wurde widerrufen<sup>[4]</sup>. Die Kristallstrukturanalyse<sup>[5]</sup> eines bei der Umsetzung von Tri-*tert*-butylphosphan mit Iod erhaltenen 1:1-Adduktes ergab eine lineare Anordnung der P-I-I-Einheit mit tetrakoordiniertem P-Atom. Diese Struktur ist eine Alternative für die früher postulierte<sup>[2, 6]</sup> undissozierte Vorstufe  $R_3PI_2$  von Phosphoniumiodiden  $R_3PI^{\oplus}I^-$ . Im folgenden wird die Synthese des ersten  $\lambda^5$ -P-Iodphosphorans vorgestellt. Die postulierte Pentakoordination des P-Atoms konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.



Mit **1** stand eine leicht zugängliche Verbindung mit pentakoordiniertem P-Atom zur Verfügung, deren Cl-Atom schon früher gegen andere Substituenten ausgetauscht werden konnte<sup>[7, 8]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese des Iodphosphorans **2** aus **1** durch Cl/I-Austausch mit  $ISiMe_3$ <sup>[9]</sup> in Benzollösung.

Die bei  $-30^{\circ}C$  blaßgelben Kristalle von **2**<sup>[10]</sup> (korrekte Elementaranalyse) sind bei Raumtemperatur leicht braun. Das  $^{31}P$ -NMR-Signal des Iodphosphorans **2** ( $\delta = -119.1$ ) ist im Vergleich zu dem von **1** deutlich hochfeldverschoben; dies ist in Einklang mit den Befunden bei Iod- und Chlorphosphanen<sup>[11]</sup>. Wegen des bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala schnellen Austausches der axialen und äquatorialen Positionen (Pseudorotation) kann für die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -Resonanzen der Methylgruppen jeweils nur ein Dublett beobachtet werden. Die Signallagen der  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren ähneln denen des Chlorlderivats **1**<sup>[7]</sup>.

Die Struktur von **2** wurde durch Röntgenbeugungsanalyse<sup>[12]</sup> bestimmt. Das Molekül (Abb. 1, Tabelle 1) weist eine für die verwandten Phosphorane<sup>[7]</sup> typische verzerrt trigonal-bipyramidal Geometrie auf. Die axialen Bindungen P-N2 (176.0(1) pm) und P-N4 (175.3(1) pm) sind erwartungsgemäß länger als die äquatoriale, P-N1 (167.0(1) pm) und P-N3 (168.0(1) pm). Für die P-I-Bindungslänge (245.8(3) pm) gibt es unseres Wissens keinen Vergleichswert.

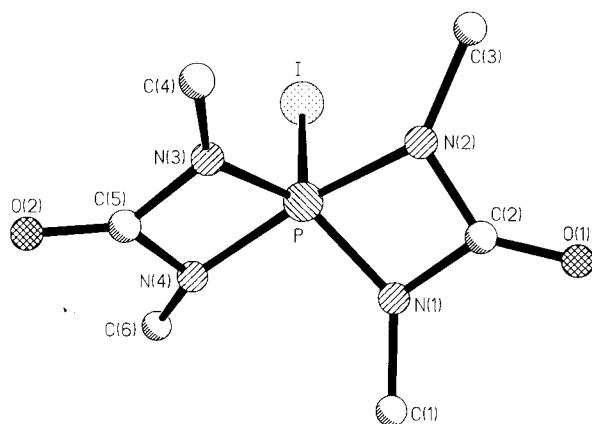


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ohne H-Atome) [12].

Tabelle 1. Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ] von **2**.

Bindungslängen			
I-P	245.8(3)	P-N1	167.0(8)
P-N2	176.0(9)	P-N3	167.6(9)
P-N4	175.3(10)	N1-C1	143.9(15)
N1-C2	139.9(15)	N2-C2	139.7(14)
N2-C3	143.9(18)	N3-C4	141.4(15)
N3-C5	141.6(15)	N4-C5	139.6(15)
N4-C6	142.1(16)	O1-C2	121.0(12)
O2-C5	118.6(15)		
Bindungswinkel			
I-P-N1	114.7(4)	I-P-N2	96.9(3)
N1-P-N2	75.4(4)	I-P-N3	112.3(3)
N1-P-N3	133.0(4)	N2-P-N3	98.5(5)
I-P-N4	96.8(3)	N1-P-N4	99.1(5)
N2-P-N4	166.3(5)	N3-P-N4	75.9(5)
P-N1-C1	136.1(7)	P-N1-C2	95.5(7)
C1-N1-C2	128.0(8)	P-N2-C2	91.6(7)
P-N2-C3	136.4(7)	C2-N2-C3	123.7(10)
P-N3-C4	137.6(8)	P-N3-C5	94.6(7)
C4-N3-C5	127.6(10)	P-N4-C5	92.0(7)
P-N4-C6	138.8(9)	C5-N4-C6	124.0(9)
N1-C2-N2	97.2(8)	N1-C2-O1	130.0(11)
N2-C2-O1	132.8(12)	N3-C5-N4	97.3(9)
N3-C5-O2	130.6(11)	N4-C5-O2	132.1(12)

Die Entscheidung, ob das P-Atom trigonal-bipyramidal (im Idealfall  $D_{3h}$ ) oder quadratisch-pyramidal ( $C_{4v}$ ) koordiniert ist, lässt sich anhand folgender Betrachtungen treffen: 1) Für die Summe der quadrierten Abweichungen aller das P-Atom einschließenden Winkel (bezogen auf Idealwerte)<sup>[13]</sup> ergibt sich  $\Sigma \Delta^2(D_{3h}) = 1105$  bzw.  $\Sigma \Delta^2(C_{4v}) = 1387$  und somit keine sehr deutliche Unterscheidung. 2) Die Vierringe haben jedoch N-P-N-Winkel, die vom Idealwert  $90^{\circ}$  erheblich abweichen müssen. 3) Die P-N-Bindungslängen lassen sich klar als axial (lang) und äquatorial (kurz) beschreiben. Die P-Koordination ist deshalb als trigonal-bipyramidal zu klassifizieren. Der Diederwinkel zwischen axialer (durch P, I, N2, N4) und äquatorialer Ebene (durch P, I, N1, N3) beträgt  $77^{\circ}$ .

Die Synthese des F- und Br-Analogons sowie eines Pseudoohalogenderivats (CN) von **1** gelang – samt Strukturbestimmung – ebenfalls<sup>[14]</sup>.

## Arbeitsvorschrift

In einem abgedunkelten Schlenk-Rohr wurden zu 6.22 g (26 mmol) **1**, in 60 mL Benzol gelöst, bei  $0^{\circ}C$  unter Rühren 15.4 g (78.2 mmol) Iodtrimethylsilan getropft. Nach vollständigem Umsatz (4 d) wurde die braune Benzollösung vom tiefbraunen Bodensatz abpipettiert. Das Benzol wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 30 mL Toluol aufgenommen. Es wurde vom unlöslichen Feststoff abfiltriert, und die Lösung wurde bei  $0^{\circ}C$  aufbewahrt.

[\*] Prof. Dr. R. Schmutzler, Dr. J. Breker  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Prof. Dr. P. G. Jones, Dr. D. Stalke  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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

Anfangs schied sich etwas rotes Öl ab, von dem die überstehende Lösung abpipettiert wurde. Nach Zugabe von 30 mL Methylcyclohexan kristallisierten aus dieser Lösung bei 0°C braune Kristalle aus, die durch Waschen mit Methylcyclohexan vom anhaftenden roten Öl befreit wurden. Das Rohprodukt wurde mit Kupferpulver in 20 mL Toluol zu einer Suspension aufgeführt; nach 15 min wurde filtriert. Aus dem Filtrat kristallisierte bei ~30°C innerhalb einiger Tage **2** aus. Die Kristalle wurden bei  $10^{-2}$  Torr getrocknet. Ausbeute: 2.0 g (23%), Zersetzung >50°C.

Eingegangen am 6. Juni 1988 [Z 2804]

- [1] K. Issleib, W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 288 (1959) 201.
- [2] A. D. Beveridge, G. S. Harris, F. Inglis, *J. Chem. Soc. A* 1966, 520.
- [3] D. Cooper, S. Trippett, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1725.
- [4] A. Skowronska, M. Pakulski, J. Michalski, D. Cooper, S. Trippett, *Tetrahedron Lett.* 1980, 321.
- [5] W.-W. du Mont, M. Bätscher, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* 99 (1987) 945; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 912.
- [6] L. Horner, H. Winkler, *Tetrahedron Lett.* 1964, 455.
- [7] D. Schomburg, U. Wermuth, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1713.
- [8] H.-M. Schiebel, R. Schmutzler, D. Schomburg, U. Wermuth, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 702.
- [9] V. D. Romanenko, V. I. Tovstenko, L. N. Markovskii, *Synthesis* 1980, 823.
- [10] Spektroskopische Daten von **2**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=2.70$  (d,  $^3J_{\text{HP}}=16.75$  Hz;  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ );  $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta=-119.1$  (s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=27.46$  (d,  $^3J_{\text{CP}}=3.08$  Hz;  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ ), 154.52 (d,  $^3J_{\text{CP}}=12.37$  Hz;  $\text{C}=\text{O}$ ); IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})=1770 \text{ cm}^{-1}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  203 (100%, (dmh)P), 146 (64, (dmh)PNMe), 127 (3, I), 117 (2, (dmh)P), 70 (7,  $(\text{MeN})_2\text{C}$ ), 69 (7,  $(\text{MeN})_2\text{C-H}$ ), 60 (58, MeNP); (dmh) $\cong$ MeN-C(=O)-NMe.
- [11] V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield, J. R. van Wazer, *Top. Phosphorus Chem.* 5 (1967) 227.
- [12] Kristalldaten:  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{IN}_4\text{O}_2\text{P}$  (330.066),  $P_2/c$ ,  $a=1063.1(4)$ ,  $b=1269.1(6)$ ,  $c=901.6(3)$  pm,  $\beta=105.87(3)^\circ$ ,  $V=1.170 \text{ nm}^3$ ,  $Z=4$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.87 \text{ Mg m}^{-3}$ ; Mo $K_\alpha$ -Strahlung,  $\mu=2.8 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\Theta_{\text{max.}}=50^\circ$ ,  $R=0.073$ ,  $R_w=0.065$  für 1340 Reflexe mit  $F>4\sigma(F)$ . Alle Messungen wurden bei  $-85^\circ\text{C}$  durchgeführt. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53246, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] W. S. Sheldrick, *Top. Curr. Chem.* 73 (1978) 1.
- [14] J. Breker, P. G. Jones, D. Schomburg, R. Schmutzler, unveröffentlicht.

## Koordination von $\text{H}_2$ und $\text{O}_2$ an $[\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ : Ein katalytisch wirksamer $\text{M}(\eta^2\text{-H}_2)$ -Komplex\*\*

Von Miguel A. Esteruelas, Eduardo Sola, Luis A. Oro\*, Uwe Meyer und Helmut Werner\*

Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Anlagerung kleiner (zweiatomiger) Moleküle an Übergangsmetallzentren gilt als Schlüsselschritt bei zahlreichen homogen-katalytischen Prozessen<sup>[1]</sup>. Während es für die Koordination von  $\text{O}_2$  an das Zentralatom von Metallkomplexen zahlreiche Beispiele gibt<sup>[2]</sup> und Verbindungen des Typs  $[\text{M}(\text{O}_2)\text{L}_n]$  nicht nur als Zwischenstufen bei katalytischen Oxidationen, sondern seit längerem auch als  $\text{O}_2$ -Reservoirs (oder -Speicher) Interesse finden<sup>[3]</sup>, liegt die Isolierung und strukturelle Charakterisierung des ersten  $\text{M}(\text{H}_2)$ -Komplexes mit seitlich gebundenem  $\text{H}_2$ -Liganden

[\*] Prof. Dr. L. A. Oro, Dr. M. A. Esteruelas, Dipl.-Chem. E. Sola

Departamento de Química Inorgánica  
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón  
Universidad de Zaragoza - C.S.I.C.  
E-50009 Zaragoza (Spanien)

Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. U. Meyer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

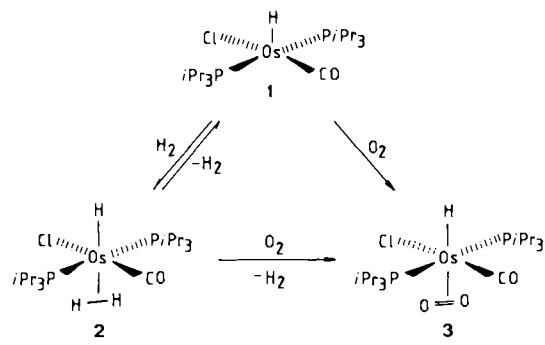
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Deutschen Akademischen Austauschdienst im Rahmen des wissenschaftlichen Austauschs zwischen der Bundesrepublik Deutschland und Spanien (Acción Integrada) und von der Degussa AG gefördert.

erst wenige Jahre zurück<sup>[4]</sup>. Eine Verbindung, die sowohl  $\text{H}_2$  als auch  $\text{O}_2$  koordiniert, ohne daß nachfolgend spontan eine Reduktion bzw. Oxidation unter Spaltung der  $\text{E}_2$ -Bindung eintritt, war unseres Wissens bisher nicht bekannt.

Wir hatten vor ca. 2 Jahren berichtet<sup>[5]</sup>, daß bei der Umsetzung von Osmiumtrichlorid mit Triisopropylphosphan in Methanol praktisch quantitativ (Ausbeute 96%) der Komplex **1** mit fünffach, wahrscheinlich quadratisch-pyramidal koordiniertem Osmium entsteht. Er addiert bei Raumtemperatur rasch nicht allzu raumerfüllende Liganden  $\text{L}$  wie  $\text{CO}$ ,  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$  ( $\text{X}=\text{CN}$ ,  $\text{COMe}$ ,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ) zu den oktaedrischen Verbindungen  $[\text{OsHCl}(\text{CO})\text{L}(\text{PiPr}_3)_2]$ <sup>[5]</sup>.

Alkine ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{PhC}_2\text{H}$ ) werden in die Os–H-Bindung inseriert<sup>[6]</sup>. In Gegenwart von  $\text{NaBH}_4$  oder  $\text{KOH}$  ist **1** auch katalytisch aktiv und fördert die Wasserstoffübertragung von 2-Propanol auf Ketone (Acetophenon, Cyclohexanon) und Phenylacetylen<sup>[7]</sup>.

In Fortführung der katalytischen Studien haben wir jetzt gefunden, daß **1** bei Normalbedingungen ( $25^\circ\text{C}$ , 1 bar) in Benzol auch mit  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  reagiert. In beiden Fällen wird die rote Benzol-Lösung sehr rasch entfärbt. Das unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2**<sup>[8]</sup> zeigt im Hochfeldbereich außer dem gut aufgelösten Hydridsignal bei  $\delta=-7.90$  (**1**:  $\delta$  (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = -31.92 (t,  $J(\text{PH})=14$  Hz; [ $\text{OsH}$ ]))<sup>[5]</sup> eine relativ breite Resonanz bei  $\delta=-1.30$  ( $\omega_{1/2}=13$  Hz), wie sie für  $\eta^2$ -gebundene  $\text{H}_2$ -Li-



ganden charakteristisch ist<sup>[4b, 9, 10]</sup>. Die Integration der beiden Signale ergibt ein Intensitätsverhältnis von 1:2. Das IR-Spektrum der Benzol-Lösung von **2** zeigt eine intensive Absorption für die CO-Valenzschwingung bei  $1913 \text{ cm}^{-1}$ , die erwartungsgemäß gegenüber der von **1** um ca.  $25 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben ist. Bei Entfernen der  $\text{H}_2$ -Atmosphäre bildet sich aus **2** langsam, im Vakuum sehr rasch, der Ausgangskomplex **1** zurück.

Bereits mit Spuren von Sauerstoff reagiert **2** unter Verdrängung von  $\text{H}_2$  zu **3**, das auch beim Rühren einer Suspension von **1** in 2-Propanol in Sauerstoffatmosphäre oder an Luft entsteht<sup>[11]</sup>. Der Disauerstoff-Ligand ist äußerst fest gebunden, was nicht nur in der Stabilität von **3** im Hochvakuum, sondern auch in den spektroskopischen Daten (z. B. Erniedrigung der O-O-Valenzschwingsungsabsorption auf  $862 \text{ cm}^{-1}$ ) zum Ausdruck kommt. Die trans-Stellung von  $\text{O}_2$  zum Hydridoliganden als einem sehr guten  $\sigma$ -Donor ist hierfür wahrscheinlich entscheidend<sup>[12]</sup>. Ein  $\text{Os}(\eta^2\text{-O}_2)$ -Komplex von Osmium(0) wurde erstmals von Roper et al. beschrieben<sup>[12]</sup> und einer von Osmium(II) mit ähnlicher Zusammensetzung wie **3** von Moers et al. synthetisiert<sup>[13]</sup>.

Bei Raumtemperatur lagert sich **2** nicht in die isomere Trishydridoosmium(IV)-Verbindung  $[\text{OsH}_3\text{Cl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$