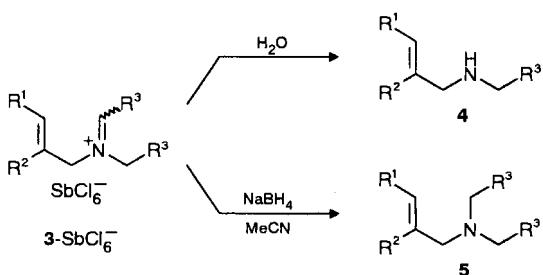


1b oder 2-Methyl-1-buten-3-in **1g** in Dichlormethan isolierten wir nach wäßriger Aufarbeitung die erwarteten aminomethylierten Alkine. Die Notwendigkeit, nichtnucleophile Gegenionen einzusetzen, wird hierdurch unterstrichen.

Die Beispiele in Tabelle 1 zeigen, daß durch die En-Reaktion von Alkinen mit Iminium-Salzen zwar sehr unterschiedlich substituierte *N*-Allyliminium-Ionen herstellbar sind, doch sind Anwendungsbreite und Grenzen dieser Methode noch unklar.

Da die Iminium-Ionen **3** einfach zu den sekundären und tertiären Aminen **4** bzw. **5** mit nützlichen Funktionalitäten umge-



setzt werden können, könnten die hier erhaltenen Reaktionsprodukte als Synthesebausteine, insbesondere für Alkalioide eingesetzt werden.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Die Iminium-Salze **2-SbCl₆⁻** wurden in Dichlormethan aus den entsprechenden Formaldehyd-*N*,*O*-acetalen [11 a] durch aufeinanderfolgende Zugabe von Chlortrimethylsilan [11 c] und Antimon(v)-chlorid [12] hergestellt, wodurch die Isolierung der intermedial gebildeten, hygrokopischen Iminiumchloride **2-Cl⁻** vermieden wird.

3-SbCl₆⁻: Zu einer Suspension von **2-SbCl₆⁻** in Dichlormethan (5 mL pro mmol) wurden bei Raumtemperatur 2 Äquiv. **1** gespritzt [13]. Nach Auflösung des Iminium-Salzes wurde noch 30 min gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Anteile im Vakuum verdampft, wobei Gemische aus den diastereomeren Salzen **3-SbCl₆⁻** zurückblieben, die nach dem Waschen mit Dichlormethan/Diethylether (1/1) analysenrein erhalten wurden.

(*E*)-3-Ethylamino-1-phenylpropen **4d** [14]: Eine Lösung von **2a-(Sn₂Cl₁₀)_{0.5}** (7.0 mmol) in 20 mL CH_2Cl_2 wurde mit 3 Äquiv. **1b** versetzt, das Reaktionsgemisch nach 48 h auf ein Drittel des Volumens eingeeignet und bei 0°C 30 min mit gesättigter wäßriger K_2CO_3 -Lösung gerührt. Die wäßrige Phase wurde mit Diethylether (2 × je 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (20 mL) und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieb ein Öl, das durch Kugelrohrdestillation ($115^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar) gereinigt wurde: 0.62 g **4d** (53%).

Eingegangen am 16. Juli 1996 [Z9336]

Stichworte: Alkine · Allylamine · Enine · En-Reaktionen · Iminium-Ionen

- [1] a) C. Mannich, F. T. Chang, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, *66*, 418–420; b) D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1978–1980; c) E. R. H. Jones, I. Marszak, H. Bader, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1578–1579.
- [2] Durch Kupfer-Salze katalysierte Aminomethylierungen von Alkinen: a) I. N. Azerbaev, Y. G. Bosyakov, S. D. Dzhailauov, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1975**, *45*, 2349–2351; *Zh. Obshch. Khim.* **1975**, *45*, 2391–2394; b) M. Tramontini, *Synthesis* **1973**, 703–775, zit. Lit.; c) M. Tramontini, L. Angiolini, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 1791–1837, zit. Lit.
- [3] a) L. E. Overman, M. J. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 612–614; *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 901–904; b) H. Arnold, L. E. Overman, M. J. Sharp, M. C. Witschel, *Org. Synth.* **1992**, *70*, 111–119; c) L. E. Overman, I. M. Rodriguez-Campos, *Synlett* **1992**, 995–996; d) L. E. Overman, A. K. Sarkar, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4103–4106; e) A. S. Franklin, L. E. Overman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 505–522; f) V. U. Ahmad, K.-H. Feuerherd, E. Winterfeldt, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3624–3635.
- [4] D. Damour, J. Pernet, B. Randrianoelina, L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, 289–297.
- [5] Analoge Reaktionen von Iminium-Ionen mit Propargylstannanen: H. J. Reich, K. E. Yelm, I. L. Reich, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3438–3440.

- [6] a) H. Böhme, W. Fresenius, *Arch. Pharm. (Weinheim Ger.)* **1972**, *305*, 601–610; b) N. Risch, A. Esser, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 208–210; c) Liebigs Ann. Chem. **1992**, 233–237; d) N. Risch, M. Arend, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2531–2533; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2422–2423.
- [7] En-Reaktionen von Methylenammonium-Ionen: a) T. Cohen, A. Onopchenko, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4531–4537; b) J. H. Tidwell, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11797–11810; c) A. R. Oifal, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5823–5830.
- [8] Weitere Imino-En-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf: a) M. Novák, J. Novák, C. A. Salemink, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4405–4408; b) S. Laschat, M. Grehl, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 475–476; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 458–461; c) *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2023–2034; d) S. Laschat, R. Fröhlich, B. Wibbeling, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2829–2838.
- [9] J. B. Lambert, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2677–2689.
- [10] R. W. Hoffmann, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1841–1860.
- [11] a) C. Rochin, O. Babot, J. Dunoguès, F. Duboudin, *Synthesis* **1986**, 228–229; b) H. K. Hombrecher, G. Horter, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 219–227; c) V. P. Kozyukov, Vik. P. Kozyukov, V. F. Mironov, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1983**, *53*, 100–106; *Zh. Obshch. Khim.* **1983**, *53*, 119–126.
- [12] H. Böhme, A. Sickmiller, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 208–216.
- [13] Feste Alkine wurden vor der Zugabe in Dichlormethan gelöst.
- [14] S. Rehn, Diplomarbeit, Universität München, **1996**. Wird eine Isolierung der Iminium-Ionen **3** nicht beabsichtigt, empfiehlt es sich, von den leichter löslichen Iminium-Salzen **2-(Sn₂Cl₁₀)_{0.5}** auszugehen, die sich in Lösung analog zu den entsprechenden Hexachloroantimonaten herstellen lassen.

Neuartige Käfigverbindungen: Synthese zweier chiraler, makrobicyclischer Tris(phosphazide) mit C_3 -Symmetrie**

Mateo Alajarín*, Pedro Molina, Antonia López-Lázaro und Concepción Foces-Foces*

Die Synthese mittelgroßer und großer Ringsysteme ist immer noch eine Herausforderung, denn man braucht dafür normalerweise besonderes Geschick, auch wenn Selbstorganisation der Reaktanten unerwünschte Oligomerisierungen weitgehend unterdrücken kann. Phosphorhaltige Makrocyclen sind zwar inzwischen gut bekannt, es gibt aber kaum Beispiele für derartige Ringsysteme mit intracyclischen P-N-Bindungen,^[1] und Macrocyclisierungen, bei denen P-N-Bindungen entstehen, wurden nur selten untersucht.^[1c] $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ (Triphos), das meistuntersuchte tripodale Polyphosphoran, ist ein ausgezeichneter Ligand und wird für die Komplexchemie immer wichtiger.^[2] Man weiß jedoch, abgesehen von seiner außergewöhnlichen Fähigkeit zur Koordination an Metallzentren, nicht viel über seine Chemie. Reaktionen mit Aziden beispielsweise wurden bisher nicht beschrieben.

Das Trisazid **1** wurde auf konventionellem Weg aus Bis(*o*-azidobenzyl)amin^[3] und *o*-Azidobenzylchlorid^[4] hergestellt. Die Umsetzung äquimolarer Mengen von **1** und Triphos bei Raumtemperatur lieferte mikrokristallines **2** in einer Ausbeute von 66% [Gl. (a)].

[*] Dr. M. Alajarín, Prof. P. Molina, A. López-Lázaro
Departamento de Química Orgánica

Facultad de Química, Campus de Espinardo

Universidad de Murcia

E-30071 Murcia (Spanien)

Telefax: Int. + 34/364149

E-mail: alajarin@fcu.um.es

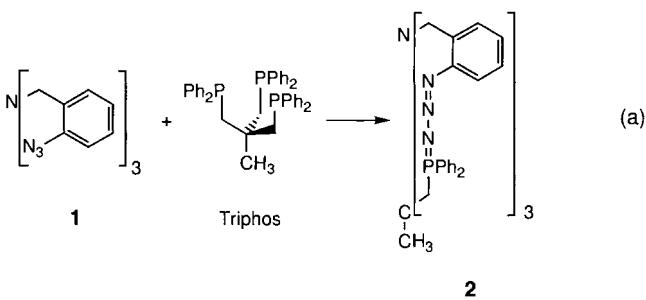
Dr. C. Foces-Foces

Departamento de Cristalografía

Instituto de Química-Física 'Rocasolano', C. S. I. C.

Serrano 119, E-28006 Madrid (Spanien)

[**] Wir danken der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) für finanzielle Unterstützung (Proyectos PB95-1019 und PB93-0125).

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Tris(phosphazide) **2** und **4**. [a]

2: Schmp. 254–256 °C; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1146 (vs), 1112 (vs) (PN), 696 (vs) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = –0.12 (br. s, 3H, CH_3), 3.66 (d, J = 12.9 Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{H}_\text{B}$), 3.88 (d, J = 12.9 Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{H}_\text{B}$), 3.92 (m, 3H, $\text{PC}_\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 4.24 (pseudo-t, J = 14.1 Hz, 3H, $\text{PC}_\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 6.90–7.40 (m, 30H), 7.59 (d, J = 7.5 Hz, 3H), 7.90 (d, J = 8.1 Hz, 3H), 8.05–8.12 (m, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 26.36 (br. s, CH_3), 36.51 (m, PCH_2), 40.64 (q, $^2\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 4.7 Hz, CH_3C), 55.61 (s, NCH_2), 116.71 (s, CH arom.), 126.27 (s, CH arom.), 127.30 (s, CH arom.), 128.35 (d, $^1\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 104.5 Hz, *ipso*-C, PPh), 128.62 (d, $^1\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 83.2 Hz, *ipso*-C, PPh), 128.64 (d, $^3\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 11.2 Hz, *m*-C, PPh), 128.74 (d, $^3\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 11.8 Hz, *m*-C, PPh), 130.13 (d, $^2\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 9.0 Hz, *o*-C, PPh), 130.39 (s, CH arom.), 131.30 (d, $^4\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 2.9 Hz, *p*-C, PPh), 131.86 (d, $^4\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 2.3 Hz, *p*-C, PPh), 132.45 (d, $^2\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 7.8 Hz, *o*-C, PPh), 132.88 (s, $\text{C}-\text{CH}_2\text{N}$), 147.78 (s, CN₃); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 1.34 (s); FAB⁺-MS: m/z (%): 1036 (M^+ ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{58}\text{N}_{10}\text{P}_3$ 1036.1)

4: Schmp. 270–272 °C; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1157 (vs), 1125 (vs) (PN), 692 (vs) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = –0.03 (br. s, 3H, CH_3), 3.85 (pseudo-t, J = 14.0 Hz, 3H, $\text{PC}_\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 4.10 (m, 3H, $\text{PC}_\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 4.18 (d, J = 13.1 Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{H}_\text{B}$), 4.96 (d, J = 13.1 Hz, 3H, $\text{NCH}_2\text{H}_\text{B}$), 6.90–7.43 (m, 30H), 8.05 (d, J = 8.4 Hz, 3H), 8.06–8.15 (m, 6H), 9.00 (d, J = 7.8 Hz, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 25.66 (br. s, CH_3), 37.10 (m, PCH_2), 40.33 (q, $^2\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 3.5 Hz, CH_3C), 66.74 (s, NCH_2), 116.05 (s, CH arom.), 126.22 (s, CH arom.), 126.44 (s, $\text{C}-\text{CH}_2\text{N}$), 127.67 (d, $^1\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 81.6 Hz, *ipso*-C, PPh), 127.70 (d, $^1\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 109.3 Hz, *ipso*-C, PPh), 128.89 (d, $^3\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 11.1 Hz, *m*-C, PPh), 129.01 (s, CH arom.), 129.03 (d, $^3\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 10.6 Hz, *m*-C, PPh), 129.98 (d, $^2\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 9.5 Hz, *o*-C, PPh), 131.77 (d, $^4\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 3.0 Hz, *p*-C, PPh), 132.15 (d, $^2\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 7.6 Hz, *o*-C, PPh), 132.21 (d, $^4\text{J}(\text{C}, \text{P})$ = 2.3 Hz, *p*-C, PPh), 132.48 (s, CH arom.), 147.87 (s, CN₃); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = –1.41 (s); FAB⁺-MS: m/z (%): 1052 (M^+ ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{58}\text{N}_{10}\text{OP}_3$ 1052.1)

[a] Die neuen Verbindungen lieferten zufriedenstellende C,H,N-Analysen. H,H-COSY-Experimente und hochauflösende $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie wurden für die genaue Signalzuordnung genutzt.

Das Singulett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Tabelle 1) von **2** liegt bei δ = 1.34, d. h. es ist in für Phosphazide^[5] typischer Weise^[6] um 25–30 ppm gegenüber dem Phosphansignal tieffeldverschoben (δ = –27.3 für Triphos^[7]), und beweist die hohe Symmetrie (wahrscheinlich C_3) von **2**. Diese zeigt sich auch im ^1H - und im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, in denen jeweils nur ein Satz von Signalen auftritt. Die Methylenprotonen der CH_2-P - und der CH_2-N -Gruppen sind jeweils diastereotop. Dies spricht für intrinsische Chiralität und somit für eine helicale oder propellerartige Struktur des Moleküls. Besonders bemerkenswert ist die chemische Verschiebung der CH_3 -Protonen mit δ = –0.12, d. h. das Signal ist im Vergleich zu dem des Phosphans^[7] um 1.07 ppm zu höherem Feld verschoben und liegt in einem ganz anderen Bereich als die entsprechenden Signale der meisten bisher bekannten Triphoskomplexe, die bei δ = 1.12–2.09 auftreten.^[8] Auch die chemischen Verschiebungen der CH_2-P -Protonen unterscheiden sich mit δ = 3.92 und 4.24 deutlich von denen im Phosphan (2.48^[7]) und in Triphoskomplexen (2.06–2.78^[8]). Aus diesen Daten ergab sich die Frage nach der Konformation der Triphos-Gruppierung in **2**: eine CH_3 -out-Konformation wie in allen bisher beschriebenen Triphoskomplexen, in denen Triphos als η^3 -Ligand fungiert, eine bisher nicht bekannte CH_3 -in-Konformation (Schema 1) oder vielleicht noch eine andere, durch die besondere Topologie des

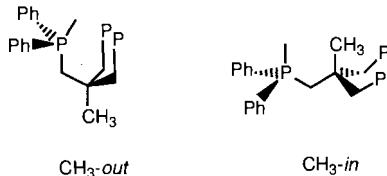
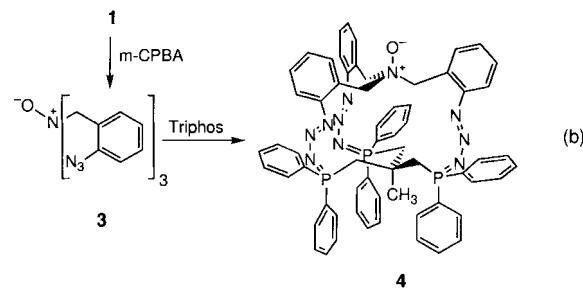
Moleküls erzwungene Anordnung?^[9]

Auch das CH_3 -Kohlenstoffatom in **2** ist in ähnlicher Weise abgeschirmt wie die Protonen (δ = 26.36 gegenüber 29.5 im freien Triphos und 36–40 in seinen Komplexen^[7, 8]). Die Kohlenstoffatome der beiden diastereotopen, phosphorgebundenen Benzolringe sind magnetisch nicht äquivalent, und die $^1\text{J}(\text{C}, \text{P})$ -Werte für die beiden *ipso*-Kohlenstoffatome unterscheiden sich deutlich (83.2 bzw. 104.5 Hz). Auch dies ist ungewöhnlich und spricht dafür, daß die Phosphoratome nicht exakt tetraedrisch umgeben sind.

Temperaturerniedrigung (bis 203 K) führte nicht zu einer Veränderung der NMR-Spektren, so daß dynamische Prozesse bei Raumtemperatur ausgeschlossen werden können. **2** ist also offensichtlich ein konformativ starres Molekül, doch konnte dies wegen der geringen chemischen Stabilität durch Hochtemperatur-NMR-Spektroskopie nicht näher untersucht werden: In CDCl_3 zerstetzt sich **2** bei 298 K innerhalb von 24 h und bei 323 K innerhalb von 2 h vollständig zu einem nicht charakterisierten Gemisch.

All diese Daten sprechen eindeutig dafür, daß es sich bei **2** um ein Tris(phosphazid) handelt. Bekanntlich spalten Phosphazide bei Raumtemperatur oder sogar darunter Stickstoff ab und bilden λ^5 -Phosphazene.^[10] Trotzdem konnten einige isoliert werden.^[10b] Die Röntgenstrukturdaten von sechs Phosphaziden^[11] belegen den im wesentlichen zwitterionischen Charakter des PN_3 -Gerüsts ($\text{P}=\text{N}=\text{N}=\text{N}$) und die *E*-Konfiguration an der zentralen N=N-Bindung. Wir versuchten, vernünftige Molekülmodelle von **2** mit einem (*E*)- PN_3 -Gerüst zu bauen. Mit den vier möglichen Kombinationen der Konformationen an den beiden Brückenkopfatomen (freies Elektronenpaar am Stickstoff in oder *out*, CH_3 -Substituent *in* oder *out*) entstanden jedoch immer hochgespannte Strukturen. Leider gelang es uns nicht, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2** zu erhalten.

Unserer Ansicht nach könnte die Labilität von **2** in Lösung darauf zurückzuführen sein, daß ein PN_3 -Arm in Phosphan und Azid dissoziert,^[12] was durch Inversion der Konfiguration des Brückenkopf-N-Atoms begünstigt werden könnte. Um diese Inversion zu unterdrücken, beschlossen wir, analoge Tris(phosphazide) mit quaternisiertem Brückenkopf-N-Atom herzustellen. Versuche, **2** entsprechend zu derivatisieren, d. h. mit Säuren zu protonieren oder mit Methyliodid, Methyltriflat oder Methyltetrafluoroborat zu methylieren, führten lediglich zu nicht aufarbeitbaren, komplexen Gemischen. Das Tris(azid) **1** wiederum ließ sich zwar leicht protonieren und methylieren, die dabei gebildeten Ammoniumsalze waren jedoch gegenüber Triphos nicht reaktiv genug. Schließlich gelang durch Umsetzung des aus **1** mit m-CPBA leicht zugänglichen N-Oxids **3**^[13] mit Triphos die Synthese des makrobicyclischen Tris(phosphazids) **4** [Gl. (b)].

Schema 1. Die beiden von Triphos bekannten Konformationen bezüglich der CH_3 -Gruppe.

4 erwies sich in CDCl_3 bei Raumtemperatur über mehrere Tage als stabil, seine spektroskopischen und analytischen Daten (Tabelle 1) sind mit der postulierten Struktur in Einklang und ähneln stark denen des Tris(phosphazids) **2**, und wir erhielten Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.^[14]

Abbildung 1 zeigt zwei perspektivische Darstellungen der Molekülstruktur von **4** im Kristall. Das Moleköl befindet sich auf einer dreizähligen kristallographischen Achse, die durch O1,

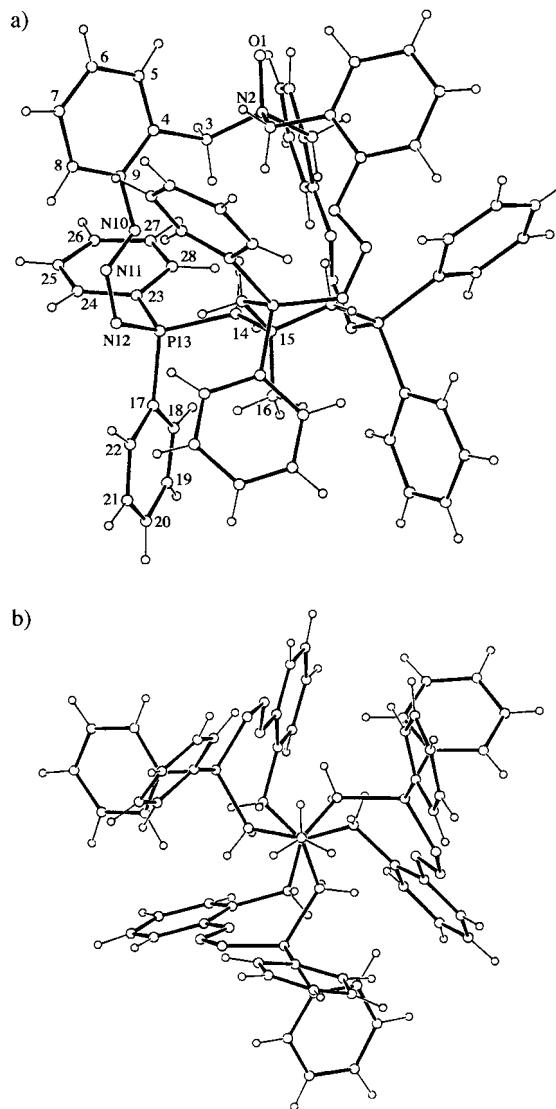


Abb. 1. a) Molekölstruktur von **4**. Ausgewählte Atomabstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: O1-N2 1.344(15), N2-C3 1.519(11), N10-N11 1.257(12), N11-N12 1.340(11), N12-P13 1.640(8), P13-C14 1.810(11), P13-C17 1.791(10), P13-C23 1.799(8), N10-P13 2.714(7); O1-N2-C3 110.2(3), C9-N10-N11 114.7(7), N10-N11-N12 117.5(8), C14-P13-C17/C23/N12 108.5(5)/105.2(4)/119.9(4), C17-P13-C23/N12 106.1(4)/102.0(4), N10-P13-C14/C17/C23 88.5(3)/156.6(4)/83.8(3). b) Blick entlang der dreizähligen Achse.

N2, C15 und C16 geht. Blickt man entlang dieser Achse, so erkennt man deutlich die propellerartige Struktur des Moleküls (Abb. 1b). Sowohl O1 als auch C16 befinden sich außerhalb des makrobicyclischen Käfigs. Die PN₃-Gruppierung ist anders als bei allen bisher bekannten Phosphaziden^[11] an der zentralen N=N-Bindung Z-konfiguriert [N10-N11-N12-P13 = $-7.5(11)^\circ$]. Die π -Elektronen sind über die P-N-N-N-Gruppierung stark delokalisiert, und die Bindungslängen ähneln

denen in analogen (*E*)-Phosphaziden [1.630(1), 1.341(1) bzw. 1.273(1) \AA]. Die N12-P13- und N11-N12-Bindungslängen liegen zwischen Einfach- und Doppelbindungslängen [1.697(15) bzw. 1.582(19) \AA für N-P-Bindungen in Phosphazenen und 1.401(8) bzw. 1.245(9) \AA für N-N-Bindungen^[18]]. Das Phosphoratom hat eine in Richtung trigonaler Bipyramide verzerrte tetraedrische Umgebung mit N10 und C17 auf den axialen Positionen (Abb. 1a). Der P13-N10-Abstand ähnelt den P-N-Abständen in Verbindungen, deren Struktur zwischen der von offenkettigen Betainen und der von cyclischen 1,3,2-Diazaphosphetidinen liegt [2.592(7)–2.741(7) \AA].^[19] Die Wasserstoffatome der C16-Methylgruppe sind 1.49 \AA von der durch C17–C22 definierten und 3.13 \AA von der durch C23–C28 definierten Ebene entfernt; der Abstand zu den Flächenmittelpunkten beträgt 3.51 bzw. 6.19 \AA .

Das Tris(phosphazid) **4** ist deutlich stabiler als **2** und bleibt auch nach mehreren Wochen in CDCl_3 bei 298 K sowie bei vorsichtigem Erwärmen (6 h, 334 K, CDCl_3) unverändert. Auch im Bereich von 298–330 K tritt im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3) keine merkliche Änderung auf. Dies beweist, daß die chirale, *C*₃-symmetrische Struktur in diesem Temperaturbereich stabil ist und keine Isomerisierung über labile Konformationen mit *C*₁-Symmetrie eintritt.

Experimentelles

Synthese von **2** und **4**: Eine Lösung des entsprechenden Trisazids (1.5 mmol in 10 mL Diethylether bei **1** und in 10 mL Dichlormethan bei **3**) und eine Lösung von Triphos (1.5 mmol in 10 mL Diethylether) wurden gleichzeitig innerhalb von 30 min unter Röhren in Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur in einen mit 15 mL Diethylether gefüllten Rundkolben gegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend etwa 12 h gerührt. Danach wurde der ausgefallene blaßgelbe Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet (**2**: 66%, **4**: 85%).

Eingegangen am 21. Juni,
veränderte Fassung am 5. September 1996 [Z9252]

Stichworte: Azide · Chiralität · Käfigverbindungen · Phosphazide

- [1] a) A. M. Caminade, J. P. Majoral, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1183; b) G. Alcaraz, V. Piquet, A. Baceiredo, F. Daham, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1060; c) J. Mitjaville, A. M. Caminade, R. Mathieu, J. P. Majoral, *ibid.* **1994**, *116*, 5007, zit. Lit.
- [2] Einige wichtige Arbeiten zu Triphos und anderen tripodalen Phosphanen: L. Sacconi, F. Mani, *Transition Met. Chem.* **1982**, *8*, 179; C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, F. Zanobini, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *120*, 193; F. A. Cotton, B. Hong, *Prog. Inorg. Chem.* **1992**, *40*, 179; C. Bianchini, *Comments Inorg. Chem.* **1988**, *8*, 27; H. Mayer, W. C. Kaska, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1239.
- [3] P. Molina, M. Alajarín, A. Vidal, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1687.
- [4] S. Eguchi, S. Goto, *Heterocycl. Commun.* **1994**, *1*, 51.
- [5] Die P=N=N-Gruppierung wird zwar meist als Phosphazid bezeichnet, doch bemerkte ein Gutachter zu Recht, daß dies irreführend sei, denn die Gruppierung enthält keine Azidfunktion. Er schlug statt dessen die Bezeichnung Triazenenophoran vor.
- [6] Siehe beispielsweise a) G. L. Hillhouse, G. V. Goeden, B. L. Haymore, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2064; b) D. E. Shalev, S. M. Chiacchiera, A. E. Radkowsky, E. M. Kosower, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1689; c) T. A. Albright, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *ibid.* **1976**, *41*, 2716.
- [7] T. Seitz, A. Muth, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1837.
- [8] Für typische NMR-Daten von η^3 -Triphoskomplexen siehe a) C. A. Ghilardi, P. Innocenti, S. Midollini, A. Orlandini, A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1109; b) C. Bianchini, A. Marchi, L. Marvelli, M. Peruzzini, A. Romerosa, R. Rossi, A. Vacca, *Organometallics* **1995**, *14*, 3203; c) E. G. Thaler, K. G. Caulton, *ibid.* **1990**, *9*, 1871; d) D. Michos, X.-L. Luo, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1370; e) E. G. Thaler, K. Folting, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2664; f) L. F. Rhodes, C. Sorato, L. M. Venanzi, F. Bachechi, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 604.
- [9] Bei makrobicyclischen Käfigverbindungen mit einem 1,1,1-trisubstituierten Ethanrest als Brückenkopf zeigen die CH₃-in- und die CH₃-out-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum immer unterschiedliche chemische Verschiebungen. Dabei sind die Signale der nach innen gerichteten Methylprotonen stets relativ zu denen der nach außen gerichteten hochfeldverschoben: J. Franke, F. Vögtle,

- Angew. Chem.* **1985**, *97*, 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 219; H. Schrage, J. Franke, F. Vögtle, E. Steckhan, *ibid.* **1986**, *98*, 335 bzw. **1986**, *25*, 336; M. Lofthagen, J. S. Siegel, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2885; P. Gosh, R. Shukla, D. K. Chand, P. K. Bharadwaj, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3265.
- [10] a) H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635; b) Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353; c) Y. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *ibid.* **1981**, *37*, 437; d) A. W. Johnson, *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley, New York, **1993**, S. 403.
- [11] J. R. Goerlich, M. Farkens, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 707; A. N. Chernega, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, I. E. Boldeksul, M. P. Ponomarchuk, L. F. Kasukhin, V. P. Kukhar, *Zh. Obshch. Khim.* **1984**, *54*, 1979; A. N. Chernega, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, M. P. Ponomarchuk, L. F. Kasukhin, V. P. Kukhar, *ibid.* **1989**, *59*, 1256; A. A. Tolmachev, A. N. Kostyuk, E. S. Kozlov, A. P. Polishchuk, A. N. Chernega, *ibid.* **1992**, *62*, 2675; C. G. Chidester, J. Szmuszkowicz, D. J. Duchamp, L. G. Laurian, J. P. Freeman, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 1080; Lit. [6a].
- [12] Ein ähnlicher Mechanismus, bei dem sich ein Phosphanarm löst, wurde bei einigen Triphoskomplexen gefunden (siehe Lit. [8c,e]).
- [13] J. C. Craig, K. K. Purushothaman, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1721.
- [14] Kristalle von **4** wurden durch langsames Eindiffundieren von Ether in eine Lösung der Verbindung in CDCl_3 erhalten. Kristalldaten: $C_{62}\text{H}_{57}\text{N}_{10}\text{O}_{13}$; $2\text{H}_2\text{O}$, gelbe Kristalle, $0.37 \times 0.37 \times 0.27$ mm, rhomboedrisch, R_3 , $a = b = 15.0677(7)$, $c = 48.7214(49)$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 9579(1)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber}} = 1.102$ g cm $^{-3}$, $Z = 6$, $\mu = 12.22$ cm $^{-1}$, 2328 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.105(0.103)$ für 1309 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Maximales endgültiges Differenz-Fourier-Signal 0.83 e Å $^{-3}$. Seifert-XRD 3000-S-Vierkreisdiffraktometer, $\text{Cu}_{\text{K}2}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -20-Scan, $\theta_{\text{max}} = 60^\circ$. Wegen der Instabilität der Kristalle wurden zwei Datensätze gesammelt, und obwohl hier beschriebene Datensatz schneller aufgenommen wurde, betrug der Zerfallsfaktor 7%. Semiempirische Ψ -Scan-Absorptionskorrektur, Volle-Matrix-Verfeinerung gegen F_0 , Strukturlösung mit Direkten Methoden [15]. Das Molekül wurde auf einer dreizähligen kristallographischen Achse lokalisiert. Die Nicht-Wasserstoffatome wurde anisotrop verfeinert, während die thermischen und die Ortsparameter der H-Atome, deren Lagen eindeutig aus der Differenz-Fourier-Analyse erhalten wurden, bei den letzten Verfeinerungsdurchgängen konstant gehalten wurden. Die Wassermoleküle sind offensichtlich fehlgeordnet, und die H-Atome des Wassermoleküls auf der dreizähligen Achse konnten nicht lokalisiert werden. Außerdem konnte trotz der hohen Auslenkungsparameter der Benzolring-C-Atome C17–C22 kein Fehlordnungsmodell angepasst werden. Das Gewichtungsschema zeigte keinen Trend von $\langle \omega \Delta^2 F \rangle$ gegen $\langle F_0 \rangle$ und $\langle \sin \theta / \lambda \rangle$. Die schlechte Datenqualität könnte eine Folge der Fehlordnungsprobleme sein (niedriger Gesamtpackungskoeffizient von 0.60), die keine Verbesserung des R -Wertes bei der Verfeinerung zuließen. Die meisten Berechnungen wurden mit dem Xtal-System [16] auf einem VAX 6410-Rechner durchgeführt. Die atomaren Streufaktoren stammen aus Lit. [17]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-135“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336033, E-mail: tecched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [15] SIR92: A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 435.
- [16] Xtal 3.2: S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart (University of Western Australia, Lamb, Perth), 1994.
- [17] *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV*, Kynoch Press, Birmingham, **1974**.
- [18] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [19] P. Molina, M. Alajarín, C. López-Leonardo, R. M. Claramunt, M. C. Foces-Foces, F. Hernández-Cano, J. Catalán, J. L. G. de Paz, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 355; P. Molina, M. Alajarín, C. López-Leonardo, F. H. Cano, A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, R. M. Claramunt, J. Elguero, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 199.

Zur Beweglichkeit dreiwertiger Ionen: Pr^{3+} in $\text{Pr}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3^{**}$

Joachim Köhler und Werner Urland*

In letzter Zeit wurde zunehmend über ionenleitende Systeme mit dreiwertigen Ionen als Ladungsträger berichtet^[1–3]. Hinweise auf einen derartigen Ladungstransport finden sich dabei insbesondere in den mit Lanthanoidionen ausgetauschten $\text{Na}^+-\beta''$ -Aluminiumoxiden $\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}^{[4]}$, $\text{Pr}^{[1, 5–7]}$, $\text{Gd}^{[3]}$, $\text{Ho}^{[2]}$) sowie in den Seltenerdwolframaten, z.B. $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3^{[8]}$.

Aus elektrostatischen Gründen eignen sich insbesondere niedrig geladene Ionen für den ionischen Stromtransport. Dementsprechend existieren zahlreiche kationenleitende Systeme mit einwertigen Ionen (z.B. $\alpha\text{-AgI}$, $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$, Li_3N). Verbindungen mit mobilen zweiwertigen Kationen (z.B. $\text{M}^{2+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) oder gar dreiwertigen Ladungsträgern sind dagegen nur wenige bekannt, da der Ionentransport über mehrwertige Ionen wegen der starken Coulomb-Wechselwirkungen mit der umgebenden Matrix erschwert ist. Wir stellen hier temperaturabhängige röntgenographische Einkristallstrukturuntersuchungen vor, anhand derer die aus impedanzspektroskopischen Messungen erhaltenen Hinweise hinsichtlich der Ionenleitfähigkeit dreiwertiger Kationen im System $\text{Na}^+-\text{Pr}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3^{[1, 6]}$ bestätigt und erhärtet werden.^[9]

Im allgemeinen lässt sich die Zusammensetzung des Mg^{2+} -stabilisierten Superionenleiters $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ durch die Formel $\text{Na}_{1+x}\text{Mg}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{17}$ ($x = 0.24–0.70$) angeben. Die Kristallstruktur^[10] hat einen schichtartigen Aufbau, wobei sich dicht gepackte Spinellblockschichten mit „Leitungsschichten“, in denen drei Viertel der Sauerstofflagen unbesetzt bleiben, abwechseln. Die Blöcke werden miteinander durch kovalente Al-O-Al-Brücken verbunden sowie durch Coulomb-Anziehungskräfte der ausschließlich in den Leitungsschichten befindlichen Na^+ -Ionen mit den angrenzenden Sauerstoffionen. Die geringe Sauerstoffbesetzung ermöglicht einen vergleichsweise leichten Platzwechsel der Na^+ -Ionen und damit das Auftreten einer zweidimensionalen Leitfähigkeit. Aufgrund der hohen Beweglichkeit sind die Na^+ -Ionen gegen andere ein-, zwei- und dreiwertige Kationen austauschbar, insbesondere auch durch Lanthanoidionen, was zu Verbindungen des Typs $\text{Na}_{1+x-y}\text{Ln}_{y/3}\text{Mg}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{17}$ führt.^[11, 12] Damit bieten diese Oxide einen vergleichsweise einfachen Zugang zu ionenleitenden Systemen, in denen die leitende Ionenspezies variiert und damit die Ionenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Art und Konzentration des Ladungsträgers untersucht werden kann.

Eine idealisierte Darstellung der Leitungsschicht von $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ (*ab*-Ebene) ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Den Kationen stehen innerhalb dieser Ebenen zwei kristallographische Positionen zur Verfügung: die „Beevers-Ross“ (BR)-Lage (C_{3v} -Symmetrie) mit einem dreifach überdachten tetraedrischen Koordinationspolyeder (4 + 3-Koordination) sowie die „Mid-oxygen“ (mO)-Lage (C_{2h} -Symmetrie) mit achtfacher Koordination (zweifach überdachtes Oktaeder). Die Höhe H_L der Leitungsschichten (Ausdehnung in *c*-Richtung) wird über Coulomb-Wechselwirkungen durch die Art (Größe und Ladung) und Konzentration der Kationen in den Schichten bestimmt und nimmt mit wachsender Kationenkonzentration

[*] Prof. Dr. W. Urland, Dr. J. Köhler
Institut für Anorganische Chemie und Sonderforschungsbereich 173
Callinstraße 9, D-30167 Hannover
Telefax: Int. 511/7623006
E-mail: urland@mbox.acc.uni-hannover.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.