

acetat extrahiert. Die wäßrige Phase wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, mit Kaliumiodid versetzt und auf +4°C abgekühlt. Dabei fällt Chaksiniiodid als dicker, weißlicher, kristalliner Niederschlag aus, welcher abfiltriert und mit 5proz. Kaliumiodidlösung, Ethanol und Aceton gewaschen wird. Umkristallisiert wird aus Ethanol/Wasser (1:1)^[4].

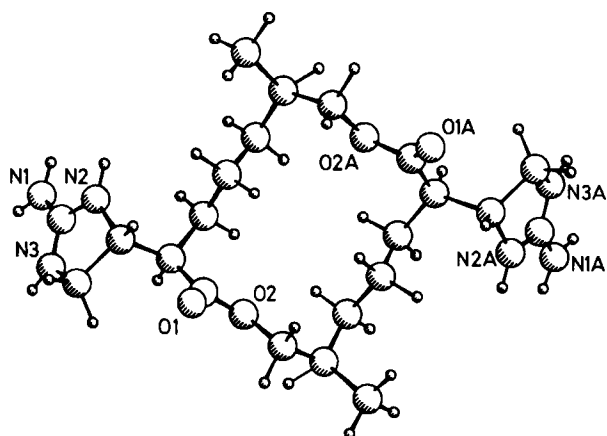


Abb. 1. Perspektivische Ansicht des Chaksindikations in 2 [5].

Während die Elementaranalyse und die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten mit der von Wiesner et al.^[2] vorgeschlagenen Struktur in Einklang stehen, weist der Molekulationenpeak (*m/z* 579) im Felddesorptionsmassenspektrum auf das Vorliegen des Ions (M²⁺I⁻)⁺ hin. Dieser Widerspruch veranlaßte uns, Chaksiniiodid durch Röntgen-Strukturanalyse zu untersuchen. Wir fanden nun^[5], daß die Struktur dieses Alkaloids zugunsten von 2 revidiert werden muß. Chaksiniiodid besteht aus einem sechzehngliedrigen Bis-lactonring mit zwei Imino-imidazolidinyl-Gruppen an C-2 und C-2A, die über Wasserstoffbrücken mit den Iodid-Ionen verknüpft sind. Das Molekül hat eine kristallographisch bedingte C₂-Symmetrie mit *R,R,R*-Konfiguration an C-2, C-6, C-9 sowie C-2A, C-6A und C-9A.

Eingegangen am 9. August 1984,
veränderte Fassung am 26. August 1985 [Z 962]

CAS-Registry-Nummern:

Chaksin: 486-53-3 / Chaksiniiodid: 11038-01-0.

[1] S. Siddiqui, Z. Ahmad, *Indian Acad. Sci.* 2 (1935) 421.

[2] K. Wiesner, Z. Valenta, B. S. Hurlbert, F. Bickelhaupt, L. R. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1521, 6701; L. R. Fowler, Z. Valenta, K. Wiesner, *Chem. Ind. (London)* 1962, 95.

[3] M. Haque, *Medicus* 3 (1952) 195; A. Qayum, K. Khanum, M. Ahmad, S. Babar, *Pakistan J. Sci. Ind. Res.* 12 (1970) 378.

[4] DC (Fertigplatten 60 F 254, Merck, 1-Butanol/Eisessig/Wasser, 3:1:1) *R_f* = 0.4; *F_p* = 168°C; [*α*]_D = 38.05 (*c* = 1.5, MeOH); IR (KBr): *ν* = 3340

(NH, NH₂), 2960, 2930, 2920, 2840, 1720 (C=O), 1670, 1600, 1570, 1385, 1275, 1140, 980, 780, 760 cm⁻¹.

[5] *a* = 18.406(7), *b* = 5.194(3), *c* = 17.239(3) Å, *β* = 118.19(2)°; C₂, Z = 2. Die Struktur wurde mit Tieftemperatur-Diffraktometerdaten (-60°C) nach der Schweratommethode gelöst (2349 Reflexe *I* > 1σ(*I*), Nonius CAD4, MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator) und bis *R* = 0.057 verfeinert. Die absolute Konfiguration wurde mit dem Hamilton-Test auf einem Signifikanz-Niveau > 99.5% bestimmt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51556, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Herstellung und Struktur einer Diphosphorverbindung mit positiven Ladungen an den beiden aneinander gebundenen P-Atomen**

Von Dietmar Schomburg, Gerhard Bettermann, Ludger Ernst und Reinhard Schmutzler*

Die Länge von P-P-Einfachbindungen ändert sich in Abhängigkeit von Oxidationsstufe und/oder Koordinationszahl der beteiligten Phosphoratome nur geringfügig und liegt in der Regel um 220 pm^[1-4]. Es war daher von besonderem Interesse, ob diese Konstanz der P-P-Bindungslänge auch dann beobachtet wird, wenn beide Phosphoratome eine positive Formalladung tragen. Dabei sollten zwei entgegengerichtete Effekte wirksam werden: Zum einen sollte die elektrostatische Abstoßung der positiven Ladungen zu einer Verlängerung, zum anderen könnte die durch die Nachbarschaft der positiven Ladungen verursachte Orbitalkontraktion zu einer Verkürzung des P-P-Abstandes führen.

Unseres Wissens ist die doppelte Quaternisierung aneinander gebundener Phosphoratome, etwa durch Alkylierung einer λ³Pλ⁴P⁺-Spezies, bisher nicht realisiert worden^[1]. Vermutlich wird die Nucleophilie des λ³-Phosphoratoms durch die Nachbarschaft der positiven Ladung stark erniedrigt^[1,5]. Aus Arbeiten von Nöth et al.^[6] und von Seidel^[7] ist bekannt, daß beim Versuch der Alkylierung einiger Diphosphane mit Alkyljodiden Spaltung der P-P-Bindung und Disproportionierung und nicht Quaternisierung der aneinander gebundenen Phosphoratome eintritt. Im Falle von 3 wirkt die Verklammerung der beiden Phosphoratome durch die *N,N'*-Dimethylharnstoffgruppe einer Spaltung der P-P-Bindung entgegen.

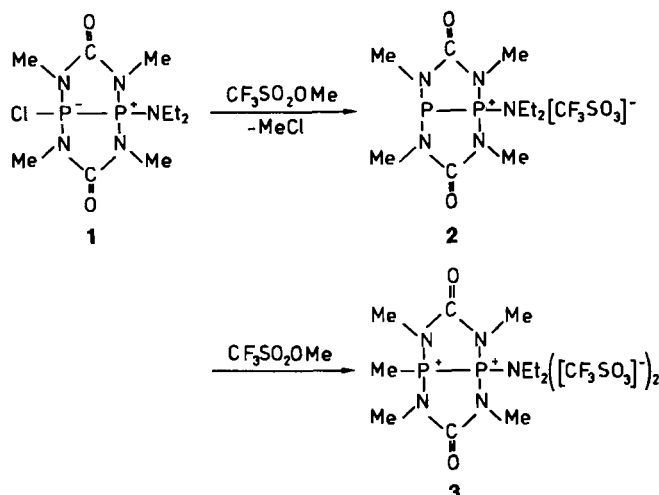
Wir haben eine einfache Synthese der Verbindung 1 (und ihres durch Chloridverbrückung resultierenden Dimers) entwickelt^[8]. Die positive Ladung in 1, als Teil des angenommenen zwitterionischen Systems, kann dabei über drei unmittelbar benachbarte Stickstoffatome vermutlich optimal delokalisiert werden. Damit könnten die nucleophilen Eigenschaften des niedervalenten Phosphoratoms in 1 stärker ausgeprägt sein als in λ³Pλ⁴P⁺-Verbindungen.

Durch Umsetzung von 1 mit dem starken Methylierungsmittel Trifluormethansulfonsäuremethylester^[9] wurde die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt: Die Reaktion läuft in zwei Schritten ab, deren erster die bereits bei 30°C

[*] Prof. Dr. R. Schmutzler, Dipl.-Chem. G. Bettermann
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig
Priv.-Doz. Dr. D. Schomburg (*), Priv.-Doz. Dr. L. Ernst
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

[**] Röntgen-Strukturanalyse.

[**] Diese Arbeit wurde von der Bayer AG, der Hoechst AG und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



stattfindende Abspaltung des Chlors in **1** unter Bildung des Salzes **2** ist^[10]. Die gleichzeitige Bildung von Methylchlorid wurde dabei IR-spektroskopisch nachgewiesen. Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches im Bombenrohr findet dann die Quaternisierung auch des $\lambda^3\text{P}$ -Atoms unter Bildung des Bis(trifluormethansulfonates) **3** statt^[11]. In **3** liegen erstmals zwei quartäre Phosphoratome aneinander gebunden vor.

3 ist durch Elementaranalyse, ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie^[12] sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) gesichert.

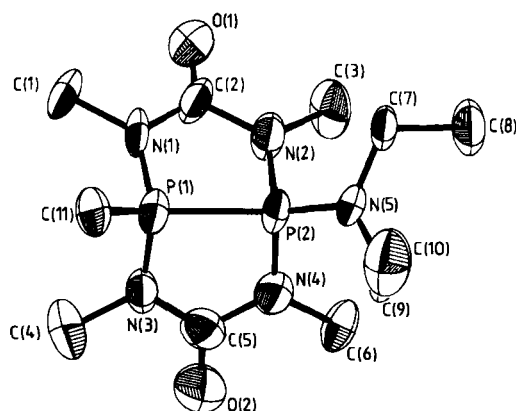


Abb. 1. Struktur des Kations von **3** im Kristall.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[13] von **3** zeigt nun, daß die P^+-P^+ -Bindungslänge (Mittelwert in den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen 218.9 pm) keine signifikante Abweichung von dem üblicherweise in Di-phosphorverbindungen gefundenen Wert aufweist. Dagegen bewirkt die Ladungserhöhung an den Phosphoratomen deutliche Verkürzungen der endocyclischen $\text{P}-\text{N}$ -Bindungen auf im Mittel 163.7 pm, während entsprechende Bindungen bei ungeladenen Phosphorverbindungen ca. 171 pm lang sind^[3,4]. Der Abstand von Harnstoff-Stickstoffatomen zu Phosphoratomen, die eine negative Formalladung aufweisen, liegt dagegen im Bereich 174–176 pm^[3,4].

Die Bindung des Phosphors zum Diethylamino-Stickstoffatom ist mit 158.7 pm noch deutlich kürzer als die zu den Harnstoff-Stickstoffatomen. Insbesondere diese sehr kurze Bindung deutet auf starken Mehrfachbindungscharakter unter Delokalisierung der positiven Ladung auf die beiden Phosphoratome und das Amino-Stickstoffatom hin.

Die Geometrie an beiden tetrakoordinierten Phosphoratomen weist aufgrund des Einbaus in den Bicyclus starke Abweichungen von der idealen Tetraederstruktur auf. So sind die endocyclischen $\text{N}-\text{P}-\text{P}$ -Winkel auf 91.3 – 94.2° verkleinert, während die $\text{P}-\text{P}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{Me}, \text{NEt}_2$)-Winkel zwischen 132.3 und 136.9° liegen.

Eingegangen am 30. Mai,
ergänzte Fassung am 5. August 1985 [Z 1319]

- [1] A. H. Cowley, *Chem. Rev.* 65 (1965) 617.
- [2] N. Weferling, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig 1981.
- [3] D. Schomburg, *Habilitationsschrift*, Technische Universität Braunschweig 1984.
- [4] D. Schomburg, Abstracts 13th International Congress of Crystallography C-265, Hamburg 1984.
- [5] Dies geht auch aus Untersuchungen an zahlreichen verwandten Systemen hervor (G. B.).
- [6] H. Nöth, H. J. Vetter, *Chem. Ber.* 94 (1961) 1505.
- [7] W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 330 (1964) 141.
- [8] G. Bettermann, H. Buhl, D. Schomburg, U. Wermuth, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 77.
- [9] R. D. Howells, J. D. McCown, *Chem. Rev.* 77 (1977) 69.
- [10] Charakterisierung von **2**: Elementaranalyse, IR-, NMR-Spektroskopie (CD_2Cl_2) [^{31}P -NMR (162 MHz, ext. H_3PO_4): $\delta = 42.7$ (ohne ^1H): $^1\text{J}(\text{PP})$ -Dublett mit nicht aufgelöster Multiplizitätsstruktur, $\lambda^4\text{P}$): 16.2 (sept., $^1\text{J}(\text{PH}) = 9.9$, $^1\text{J}(\text{PP}) = 170.6$ Hz, $\lambda^3\text{P}$). ^1H -NMR (400 MHz, CHDCl_3 , $\delta = 5.32$): $\delta = 3.31$ (ddq, $^3\text{J}(\text{PH}) = 13.8$, $^4\text{J}(\text{PH}) = 1.4$, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.2$ Hz (NCH_3)); 3.15 (dd, $^3\text{J}(\text{PH}) = 9.8$, $^4\text{J}(\text{PH}) = 1.9$ Hz (NCH_3)); 3.11 (d, $^3\text{J}(\text{PH}) = 7.3$ Hz (NCH_3)); 1.34 (t, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.2$ Hz (CCH_3)). ^{19}F -NMR (56 MHz, CH_2Cl_2 , ext. CFCl_3): $\delta = -78.8$].
- [11] Die Umsetzung wurde unter Ausschluß feuchter Luft in einem Dreihalskolben durchgeführt. 5.5 g (0.016 mol) **1** in 30 mL Dichlormethan wurden 7 g (0.043 mol) Trifluormethansulfonsäuremethylester mit einer Spritze zugesetzt; anschließend wurde die Temperatur der Lösung 5 min auf 30°C gehalten. Nach Beendigung der Gasentwicklung (ca. 1 h) wurde das Reaktionsgemisch in ein dickwandiges Glasrohr überführt und nach dem Abschmelzen 3 d bei 90°C gehalten. Es bildete sich ein Zweiphasensystem, wobei das Dichlormethan praktisch frei von **3** war. Nach dem Erkalten auf Raumtemperatur verfestigte sich die Produktphase und das Dichlormethan wurde abgegossen. Das isolierte Rohprodukt lieferte beim Umkristallisieren aus Acetonitril Kristalle des reinen Produktes (6.7 g; 67%), $\text{Fp} = 204^\circ\text{C}$ (Zers.).
- [12] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, ca. 32°C , CD_3CN , ext. H_3PO_4): $\delta = 42.7$ ($\nu(1/2) = 25$ Hz (PNEt_2)); 21.3 ($\nu(1/2) = 16$ Hz (PCH_3)); $^1\text{J}(\text{PP}) = 219$ Hz). Zuordnung experimentell nicht abgesichert, da infolge der hohen Linienbreite im ohne ^1H -Entkopplung gemessenen Spektrum keine Feinstruktur aufgelöst war. Beim Erhitzen der Probe auf ca. 70°C blieben die Linienbreiten annähernd konstant. ^1H -NMR (400 MHz, ca. 25°C , CD_3CN , $\delta(\text{CHD}_2\text{CN}) = 1.98$): $\delta = 3.51$ (br. s mit $\nu(1/2) \approx 60$ Hz (NCH_3)); 3.28 (dd, $^3\text{J}(\text{PH}) = 8.3$, $^4\text{J}(\text{PH}) = 0.8$ Hz (NCH_3)); 3.25 (d, $^3\text{J}(\text{PH}) = 7.7$ Hz (NCH_3)); 3.24 (dd, $^3\text{J}(\text{PH}) = 16.2$, $^3\text{J}(\text{PH}) = 7.7$ Hz (PCH_3)); 1.36 (t, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.0$ Hz (CCH_3)). ^{19}F -NMR (56 MHz, CD_3CN , ext. CFC_l_3): $\delta = -78.8$ (s).
- [13] Röntgen-Strukturanalyse: $\text{P}2_1/c$, $Z = 8$, $a = 1890.2(2)$, $b = 1327.0(1)$, $c = 2141.2(2)$ pm, $\beta = 103.25(1)^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 1.574$ g cm $^{-3}$, 3893 beobachtete von 6911 unabhängigen Reflexen ($I \geq 2.0\sigma(I)$), $R = 0.099$, Syntex-P2 $_1$ -Vierkreisdiffraktometer, $\lambda = 154.178$ pm ($\text{CuK}\alpha$), $2\theta_{\text{max}} = 135^\circ$. Empirische Absorptionskorrektur. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51630, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Synthese und Struktur von 1,4-Dimethylantracenmagnesium · 3 thf und μ -Trichloro-dimagnesium · 6 thf(1 +)-anthracenid

Von Borislav Bogdanović*, Nikolaus Janke, Carl Krüger,
Richard Mynott, Klaus Schlichte und Uwe Westeppe

Magnesium-Anthracen-Systeme interessieren wegen ihrer katalytischen Eigenschaften^[1]. Wir berichten hier über die Synthese, chemische und spektroskopische Charakteri-

[*] Prof. Dr. B. Bogdanović, Dipl.-Chem. N. Janke, Prof. Dr. C. Krüger, Dr. R. Mynott, K. Schlichte, Dr. U. Westeppe
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr