

stehen mehrere Produkte nebeneinander, deren Trennung noch nicht gelungen ist.

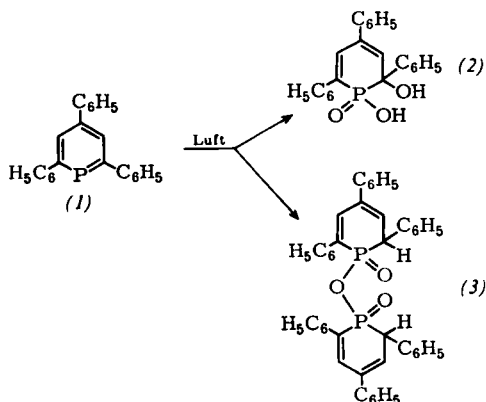
Einheitliche Produkte erhält man, wenn man eine Lösung von 2,4,6-Triphenylphosphorin (1) in Benzol längere Zeit an der Luft stehen läßt. Nach ca. zehn Tagen scheiden sich farblose Kristalle ab. Ein weiteres Produkt erhält man beim Einengen der Mutterlauge. Die erste Verbindung vom $F_p = 162-165^\circ\text{C}$ hat die Zusammensetzung $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$ und wahrscheinlich die Struktur (2), wobei die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung auf eine Assoziation hindeutet. (2) gibt mit Trifluoressigsäure sofort eine tiefe Blaufärbung.

(2), UV: $\lambda_{\text{max}} = 250\text{ nm}$, $\epsilon = 1,3 \times 10^4$ (in Acetonitril);
IR: 2600 bis 2800 cm^{-1} und 940 bis 970 cm^{-1} (P-OH), 1175 cm^{-1} (P=O) in KBr, 3612 cm^{-1} (C-OH) in CCl_4 .
NMR: Singulett bei $-6,6\text{ ppm}$ (1 H, COH), -10 bis -11 ppm (breit, 1 H, P-OH),
Bandenkomplex bei $-7,8$ bis -7 ppm (17 H, arom. u. olefin.)

Die zweite, in Benzol lösliche Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{P}_2$ schmilzt bei 225°C und reagiert mit Trifluoressigsäure erst an der Luft langsam unter Blaufärbung. Ihr dürfte die Struktur (3) zukommen.

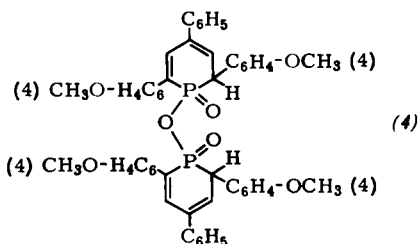
(3), UV: $\lambda_{\text{max}} = 264\text{ nm}$, $\epsilon = 2,9 \times 10^4$ (in Acetonitril)
NMR: Quartett bei $-3,4\text{ ppm}$ (2 Benzyl-H), $J_{\text{P-CH}} = 27\text{ Hz}$, $J_{\text{HA/HB}} = 5\text{ Hz}$
Bandenkomplex bei $-7,8$ bis $-6,8\text{ ppm}$ (34 H, arom. u. olefin.)
Molekulargewicht (massenspektrometrisch) = 698.

Mit deuterierten Lösungsmitteln tauscht (2) rasch Deuterium aus, wobei das NMR-Signal um $-10,5\text{ ppm}$ verschwindet.

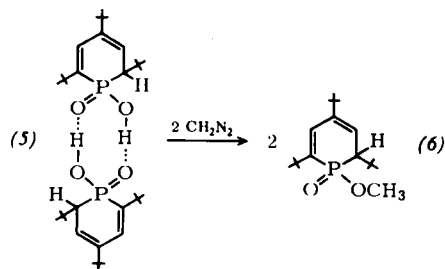


Eine zu (3) analoge Verbindung vom $F_p = 195^\circ\text{C}$ wurde auch aus 2,6-Bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin erhalten. Ihr schreiben wir die Struktur (4) zu.

(4), UV: $\lambda_{\text{max}} = 240\text{ nm}$, $\epsilon = 8,3 \times 10^4$ (in Methanol)
NMR: Quartett bei $-3,3\text{ ppm}$ (2 Benzyl-H), $J_{\text{P-CH}} = 28\text{ Hz}$; $J_{\text{HA/HB}} = 5\text{ Hz}$
Singulett bei $-3,70\text{ ppm}$ (6 H; O-CH₃)
Singulett bei $-3,72\text{ ppm}$ (6 H; O-CH₃)
Bandenkomplex bei $-7,5$ bis $-6,5$ (30 H, arom. u. olefin.)
Molekulargewicht (massenspektrometrisch) = $820 (\pm 5)$; weitere Fragmente bei $m/e = 400$ und 384 , wobei die zweite Spitze dem 2,6-Bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylphosphorin zuzuordnen ist.



Oxidiert man 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin unter ähnlichen Bedingungen, so entsteht ein farbloses, kristallines Produkt $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{P}$ vom $F_p = 203^\circ\text{C}$. Osmometrische und massenspektrometrische Untersuchungen zeigen, daß es dimer ist, wir erteilen ihm, hauptsächlich auf Grund der NMR-Daten, die Struktur (5).



(5), UV (in n-Hexan): $\lambda_1 = 237\text{ nm}$; $\epsilon = 2925$; $\lambda_{\text{max}} = 275\text{ nm}$; $\epsilon = 4075$

IR (in CCl_4): P-OH: $2600-2900\text{ cm}^{-1}$; $2200-2400\text{ cm}^{-1}$
P-OH: 940 cm^{-1} ; P-O: 1170 cm^{-1}

NMR (in CDCl_3): Singulett $\delta = -12,2\text{ ppm}$ (1 H);
Quartett $\delta = -6,63\text{ ppm}$; J_1 (P-CH) = $36,5\text{ Hz}$, $J_2 = 2,0\text{ Hz}$ (1 H);
Oktett $\delta = -5,92\text{ ppm}$; J_3 (P-CH) = 22 Hz , $J_4 = 6\text{ Hz}$, $J_2 = 2\text{ Hz}$ (1 H);
Quartett $\delta = -2,15\text{ ppm}$, J_5 (P-CH) = 24 Hz , $J_4 = 6\text{ Hz}$ (1 H);
Singulett $\delta = -1,34\text{ ppm}$ (9 H); Singulett $\delta = -1,15\text{ ppm}$ (9 H);
Singulett $\delta = -1,10\text{ ppm}$ (9 H).

Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 298 (Monomeres), $595 (\pm 1)$ (Dimeres).

Das gleiche Produkt erhält man auch beim Behandeln von 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin mit Bromwasser, Wasserstoffperoxid in Aceton oder Salpetersäure/Schwefelsäure bei 0°C . Mit Diazomethan in Äther/Methanol erhält man farblose Kristalle vom $F_p = 51^\circ\text{C}$ der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{P}$, die nach dem NMR-Spektrum die Struktur (6) haben.

(6), UV (in Cyclohexan): $\lambda_1 = 247\text{ nm}$, $\epsilon = 3300$; $\lambda_2 = 278\text{ nm}$, $\epsilon = 3460$.

IR (in CCl_4): P-O-C: 1040 cm^{-1} ; P=O: 1220 cm^{-1} .

NMR: Quartett $\delta = -6,52\text{ ppm}$ (1 H); J_1 (P-CH) = 36 Hz , J_2 (H-H) = 2 Hz ;
Oktett $\delta = -5,75\text{ ppm}$ (1 H); J_3 (P-CH) = 23 Hz , J_4 (H-H) = 7 Hz , J_2 (H-H) = 2 Hz ;
Dublett $\delta = -3,54\text{ ppm}$ (3 H); J_5 (P-CH) = 11 Hz ;
Quartett $\delta = -2,00\text{ ppm}$ (1 H); J_6 (P-CH) = 23 Hz ; $J_4 = 7\text{ Hz}$;
Singulett $\delta = -1,29\text{ ppm}$ (9 H);
Singulett $\delta = -1,10\text{ ppm}$ (9 H);
Singulett $\delta = 1,08\text{ ppm}$ (9 H).

Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 312.

Eingegangen am 6. Dezember 1967 [Z 692]

[*] Prof. Dr. K. Dimroth, Dr. K. Vogel, Dipl.-Chem. W. Mach und Dipl.-Chem. U. Schoeler
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

Komplexchemisches Verhalten des Triphenylsilanids^[1]

Von Th. Kruck, E. Job und U. Klose^[*]

Von verschiedenen Übergangsmetallen wurden in den letzten Jahren π -Cyclopentadienyl- und CO-stabilisierte Neutralkomplexe dargestellt, die eine kovalente Metall-Silicium-Bindung enthalten. Es handelt sich um unpolare Verbindungen des Typs $\text{Y}_3\text{Si-M}(\text{CO})_n$ ($\text{M} = \text{Mn}$ oder Co), $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3\text{M-SiY}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}$ oder Mo) und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{SiY}_3$ ($\text{Y} = \text{Alkyl}$, Aryl und Halogen)^[2], die durch Austausch eines am komplexierten Metall gebundenen H- oder Halogenatoms durch die SiY_3 -Gruppe mit $\text{Y}_3\text{Si-X}$ [$\text{X} = \text{H}$ oder

$N(CH_3)_2]$ oder $LiSi(C_6H_5)_3$ synthetisiert wurden. Wir berichten nun über die ersten Metallkomplexe, die einen Silanid-Donatorliganden, $:SiY_3^-$, an einem Übergangsmetallatom koordinativ gebunden enthalten.

Von den zahlreichen möglichen Kombinationen wurde zunächst das Triphenylsilanid auf seine Brauchbarkeit als σ -Donator geprüft. Das $Si(C_6H_5)_3^-$ -Ion ist nicht nur isoelektronisch mit dem als Komplexligand häufig gebrauchten Triphenylphosphin, sondern es enthält auch am Zentralatom freie 3d-Bahnen, die eine Metall \rightarrow Silicium-Rückbindung ermöglichen. Aufgrund seiner negativen Ladung sollte es den Phosphinliganden im Donatorvermögen sogar überreffen, weshalb uns für die Stabilität der M-Si-Bindung die gleichzeitige Anwesenheit von π -Akzeptoren am Metall erforderlich schien.

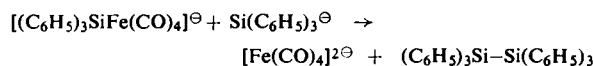
Wir setzten daher $LiSi(C_6H_5)_3$, das man leicht durch Reduktion von Hexaphenyldisilan mit Lithium erhält, mit Tetracarbonylnickel⁽³⁾ (Molverhältnis 1:3) in Tetrahydrofuran (THF) um. Ab etwa $-20^\circ C$ bildet sich zunächst eine noch nicht näher untersuchte, tiefgrüne und lösliche Zwischenverbindung, die ab ca. $0^\circ C$ in wenigen Minuten unter heftiger CO-Entwicklung in das monosubstituierte Carbonylanion, das Triphenylsilanido-tricarbonyl-nickolat(0)⁽⁴⁾, übergeht:



Das Lithiumsalz $Li[(C_6H_5)_3SiNi(CO)_3] \cdot 2 THF$ läßt sich mit Hexan aus der orangefarbenen Lösung ausfällen. Es kristallisiert in hellgelben, luftempfindlichen Nadeln, die bei 99 bis $101^\circ C$ schmelzen und sich ab ca. $110^\circ C$ unter Dunkelfärbung zersetzen. Es löst sich sehr gut in Wasser und in polaren organischen Solventien, weniger gut in Benzol und nicht in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. In Wasser ist das Anion erstaunlich beständig, so daß mit großvolumigen, einwertigen Kationen Fällungsreaktionen durchgeführt werden können. Das hellgelbe $[N(CH_3)_4][[(C_6H_5)_3SiNi(CO)_3]]$ erhält man in glänzenden Kristallblättchen, die bei $200^\circ C$ unter Zersetzung sintern.

Durch diese Fällungsreaktionen, durch Leitfähigkeitsmessungen und aufgrund des diamagnetischen Verhaltens wird die ionische Konstitution der genannten Substanzen bestätigt. Das Anion besitzt aufgrund seines IR-Spektrums [$\nu_{CO} = 2003$ (A_1) und 1936 cm^{-1} (E)], fest in KBr] die erwartete verzerrt tetraedrische Struktur (C_{3v} -Symmetrie).

Erstaunlich ist die im Vergleich zum Triphenylphosphin weitaus größere Reaktivität des Triphenylsilanids. Sie zeigt sich auch in der bereits bei $25-30^\circ C$ stattfindenden Substitution von Pentacarbonylisen, wenn dieses mit $LiSi(C_6H_5)_3$ (Molverhältnis 3:1) in THF analog umgesetzt wird. Auch hier führt die Reaktion glatt zum hellgelben Lithiumsalz des monosubstituierten Anions $[(C_6H_5)_3SiFe(CO)_4]^-$, dem nach dem IR-Spektrum [$\nu_{CO} = 2007$ (A_1), 1906 (A_1) und 1880 cm^{-1} (E)], Lösung in THF, oder 2002 , 1925 , 1891 und 1825 cm^{-1} , fest in KBr] eindeutig eine trigonal-bipyramidale Struktur mit C_{3v} -Symmetrie zukommt. Das Triphenylsilanido-tetracarbonylferrat(0) ist zumindest bei Raumtemperatur in Gegenwart eines $LiSi(C_6H_5)_3$ -Überschusses instabil; es zerfällt unter Abspaltung eines $Si(C_6H_5)_3^-$ -Ions:



Die starke langwellige Verschiebung der C-O-Valenzfrequenzen der Silanid-Komplexe gegenüber denen der isosternen Verbindungen $Ni(CO)_3P(C_6H_5)_3$ ($\nu_{CO} = 2070$ und 2000 cm^{-1} ⁽⁵⁾) und $Fe(CO)_4P(C_6H_5)_3$ ($\nu_{CO} = 2051$, 1978 und 1945 cm^{-1} ⁽⁶⁾) steht im Einklang mit dem anionischen Charakter

des neuartigen Liganden, der eine hohe negative Beladung des Metalls und damit eine beträchtliche $M \rightarrow CO$ -Rückbindung bewirkt.

Eingegangen am 2. Januar 1968 [Z 699]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] Metallkomplexe mit anionischen Siliciumverbindungen, 1. Mitteilung.

[2] Vgl. z.B.: R. N. Haszeldine, R. V. Parish u. D. J. Parry, J. organometallic Chem. 9, P 13 (1967); J. Chatt, C. Eaborn, S. Ihekwa u. P. N. Kupoor, Chem. Commun. 1967, 869; D. J. Cardin, S. A. Keppie, B. M. Kingston u. M. F. Lappert, ibid. 1967, 1035 und dort zitierte Literatur.

[3] Für Ausgangssubstanzen danken wir der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, und den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

[4] Das Anion kann formal auch als Triphenylsilylo-tricarbonylnickolat(-1) aufgefaßt werden.

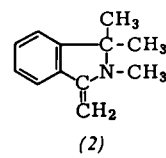
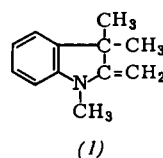
[5] L. S. Meriwether u. M. L. Fiene, J. Amer. chem. Soc. 81, 4200 (1959).

[6] A. Reckziegel u. M. Bigorgne, C. R. Acad. Sci. Paris 1964, 4065.

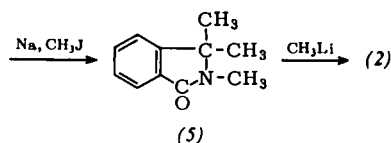
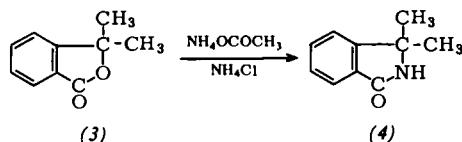
1,1,2-Trimethyl-3-methylenisindolin

Von A. Fabrycy und A. Kosmider^[*]

1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (1), als Fischersche Base bezeichnet, ist seit langem bekannt.



Uns gelang jetzt die Synthese des mit (1) isomeren 1,1,2-Trimethyl-3-methylenisindolins (2).



Das Phthalimidin (4)⁽¹⁾ haben wir durch Einwirkung einer Ammoniumacetat-Ammoniumchlorid-Mischung auf Dimethylphthalid (3) (Autoklav, 24 Std., $400^\circ C$, 130 atm) mit einer Ausbeute von 65 % erhalten. Unter milderen Bedingungen tauscht (3) im Gegensatz zu anderen Phthaliden⁽²⁾ O nicht gegen N aus.

1,1,2-Trimethyl-3-methylenisindolin (2) ist eine basische, an der Luft dunkel werdende Flüssigkeit vom $K_p = 84$ bis $86^\circ C/3$ Torr, $n_D^{20} = 1,5719$. Sein Perchlorat bildet farblose Kristalle und schmilzt bei $197-198^\circ C$. Die Struktur von (2) wurde durch Elementaranalyse sowie IR- und NMR-Spektren bestätigt.

Mit *p*-Dialkylaminobenzaldehyden bildet (2) rote Farbstoffe, die auf Polyacrylnitril-Fasern gute Licht- und Waschechtheit zeigen.

Arbeitsvorschrift:

200 g Dimethylphthalid (3), 300 g Ammoniumacetat und 150 g Ammoniumchlorid werden im 1-Liter-Autoklav 24 Std. auf $380^\circ C$ erhitzt. Dabei steigt der Druck auf 120–130 atm.

[*] Prof. Dr. Th. Kruck, cand. chem. E. Job und cand. rer. nat. U. Klose
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47