

R ¹	R ²	R ³	T (°C)[a]	Produkt	Ausb. (%)
H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-65	1,1-Diphenyl-äthylen [b]	40
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-70	1,1,2-Triphenyl-äthylen [c]	74
H	C ₆ H ₅	CH ₃	65	α-Methyl-styrol	65
H	C ₆ H ₅ -CH=CH	H	65	1-Phenyl-1,3-butadien [d]	28
CH ₂ -CH	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-70	1,1-Diphenyl-1,3-butadien [e]	38
CH ₂ =CH	C ₆ H ₅	H	65	1-Phenyl-1,3-butadien	41
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	65	trans-α-Methylstilben	44
C ₆ H ₅	--(CH ₂) ₅ --		65	Benzyliden-cyclohexan	10

[a] Zersetzungstemperatur von (1); Metallierung und Carbonyladdition bei -70 °C; Tetrahydrofuran als Solvens.

[b] Neben 2-(Diphenylhydroxymethyl)-5,5-diphenyloxazolin.

[c] Neben geringen Mengen 2-(Diphenylhydroxymethyl)-4,5,5-triphenyloxazolin.

[d] Neben 5-(β-Styryl)oxazolin.

[e] Neben 2-(Diphenylhydroxymethyl)-5,5-diphenyl-4-vinyloxazolin.

Die metallierten Isocyanide (2) sind reaktiver als die Triphenylphosphinalkylene. So setzt sich z.B. α-Lithium-benzhydrylisocyanid noch bei -70 °C glatt mit Benzaldehyd zum 1,1,2-Triphenyläthylen (30% Ausbeute) um, während Triphenylphosphin-diphenylmethylen gegen Aldehyde und Ketone inert ist^[1].

1,1,2-Triphenyläthylen:

Eine Lösung von 50 mmol Butyllithium in 45 ml Pentan wurde mit 150 ml trockenem Tetrahydrofuran verdünnt. Dazu tropfte man bei -70 °C die Lösung von 5,85 g (50mmol) Benzylisocyanid in 30 ml Tetrahydrofuran. In die intensiv gelbrote Lösung wurden bei -70 °C 9,1 g (50 mmol) Benzophenon, gelöst in 50 ml Tetrahydrofuran, eingetropft. Man ließ auf Raumtemperatur kommen, enkte im Vakuum am Rotationsverdampfer ein, versetzte den Rückstand mit 100 ml Wasser, schüttelte die Lösung mit 400 ml Äther aus und trocknete den Extrakt über Magnesiumsulfat. Beim Stehen kristallisierten geringe Mengen von 2-(Diphenylhydroxymethyl)-4,5,5-triphenyloxazolin aus, das abfiltriert wurde. Nach Abziehen des Äthers hinterblieben 13,3 g Rückstand. 3,5 g davon wurden über 300 g Silicagel chromatographiert. Mit Chloroform ließen sich 2,5 g (74 %) 1,1,2-Triphenyläthylen eluieren.

α-Methyl-styrol:

Bei -70 °C bereitete man aus Methylisocyanid und Butyllithium in Tetrahydrofuran (analog der obigen Vorschrift) 50 mmol Isocyanmethylolithium. Dazu tropfte man unter Röhren bei -70 °C 2,05 g (50 mmol) Acetophenon und erhielt 40 Std. unter Rückfluß (Stickstoffatmosphäre). Man goß in 600 ml Wasser, extrahierte fünfmal mit je 100 ml Pentan und trocknete über Magnesiumsulfat. Die übliche Aufarbeitung lieferte 3,8 g (65 %) α-Methyl-styrol vom Kp = 60–61 °C/18 Torr.

Eingegangen am 21. August 1968 [Z 863]

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dr. F. Gerhart
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1959); Zusammenfassungen: U. Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959); J. Levisalles, Bull. Soc. chim. France 1958, 1021; S. Tripett, Advances org. Chem. 1, 83 (1960); B. Pelc, Chem. Listy 53, 177 (1959); L. A. Yanovskaya, Usp. Chim. 30, 813 (1961); S. Tripett, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 17, 406 (1963); A. Maercker, Org. Reactions 14, 270 (1965).

[2] Zur Synthese von Isocyaniden s. I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer u. K. Offermann, Angew. Chem. 77, 492 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 472 (1965).

[3] Über die Synthese von Oxazolinen mit α-metallierten Isocyaniden s. U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Tetrahedron Letters, im Druck.

Kristallstruktur von 2,6-Dimethyl-4-phenylphosphabenzol

Von J. C. J. Bart und J. J. Daly [*]

Die unerwartet große chemische Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum des von Märkl^[1] beschriebenen 2,4,6-Triphenylphosphabenzols, δ = -178,2 ppm (in Pyridin; δ_HPO₄ = 0), zeigt eine beträchtliche Entschirmung des Phosphorkernes an: diese Verbindung hat als erste ein Phosphor enthaltendes Ringsystem mit anscheinend aromatischem Charakter.

Hingegen ergab eine Röntgenstrukturanalyse^[2] von 1,2,3-Triphenyl-1,2,3-triphosphaindand^[3] keinerlei Anzeichen für eine Verkürzung der P-C- oder P-P-Bindungslängen; obwohl der Fünfring planar ist, sind die P-C-Bindungen nicht in der Ringebene. Der Fünfring ist also nicht-aromatisch.

Wir haben nun auch die Kristallstruktur von 2,6-Dimethyl-4-phenylphosphabenzol^[4] untersucht. Die Verbindung (Fp = 62–63 °C) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe P2₁2₁2₁ mit a = 7,312, b = 14,333, c = 10,820 Å; die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten C₁₃H₁₃P (Mol.-Gew. = 200,2).

Die Strukturbestimmung [Hilger-Watts-Lineardiffraktometer^[5]; dreidimensionale Patterson- und zweidimensionale (Okl-Projektion) Fouriersynthese; Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Berücksichtigung individueller anisotroper Temperaturfaktoren] erreichte einen R-Faktor von 0,077 für 925 Ebenen. Die Wasserstoffatome wurden noch nicht lokalisiert. Die Ergebnisse sind aus der Abbildung zu entnehmen.

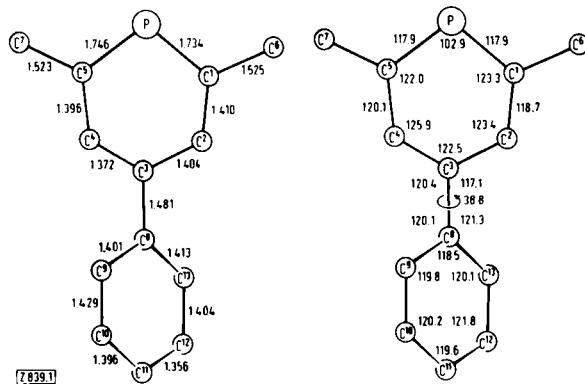


Abb. 1. Projektion eines 2,6-Dimethyl-4-phenylphosphabenzol-Moleküls entlang a. Linke Seite: Bindungslängen (Å); maximale Standardabweichung ± 0,012 Å. Rechte Seite: Bindungswinkel (°); maximale Standardabweichung ± 0,8 °.

Das Molekül hat annähernd C₂-Symmetrie mit einer Symmetriechase durch P und C¹¹. Die beiden Sechsringe sind innerhalb der methodischen Fehlertoleranzen planar; der Diéderwinkel zwischen den besten Ringebenen (W = Z) beträgt 39° und stimmt angenehrt mit dem entsprechenden Winkel in Biphenyl (42° in der Dampfphase)^[6] überein. Obwohl der C-P-C-Winkel (103°) relativ klein ist, wie auch in P(C₆H₅)₃ (103°)^[7] und im Phosphamethincyanin-Kation [(C₉H₉NS)₂P]⁺ (105°)^[8], wird durch Aufweitung der P-C-C- und C-C-C-Winkel (Mittel: 123,3°) Planarität erreicht; eine ähnliche Beobachtung wurde schon beim Pyridin^[9] gemacht, allerdings sind in diesem Falle nur die N-C-C-Winkel größer als 120°. Die wesentlich gleichen P-C-Abstände lassen sich mit 1,740 Å zwischen den Werten für P=C-Doppelbindung (1,65^[10] und 1,68^[11] Å) und den P-C-Bindungslängen in P(C₆H₅)₃ (1,83 Å) einordnen. Im Phosphabenzolring weichen die C-C-Abstände nur wenig vom Mittelwert 1,396 Å ab.

Die Länge der C–C-Bindung zwischen den beiden Ringen ($1,48 \text{ \AA}$) entspricht einer C(sp²)–C(sp²)-Einfachbindung ($1,47\text{--}1,48 \text{ \AA}$).^[12]

Eingegangen am 10. Mai 1968 [Z 839]

- [*] Dr. J. C. J. Bart und Dr. J. J. Daly
Monsanto Research S.A.
CH-8050 Zürich, Eggbühlstraße 36 (Schweiz)
 - [1] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966).
 - [2] J. J. Daly, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1020.
 - [3] F. G. Mann u. J. Pragnell, J. chem. Soc. (London) C 1966, 916.
 - [4] Wir danken Herrn Dr. Märkl für eine Probe der Substanz.
 - [5] U. W. Arndt u. D. C. Phillips, Acta crystallogr. 14, 807 (1961).
 - [6] A. Almenningen u. O. Bastiansen, Kgl. norske Vidensk. Selsk., Skr. 4, 1 (1958); Chem. Abstr. 53, 11917 (1959).
 - [7] J. J. Daly, J. chem. Soc. (London) 1964, 3799.
 - [8] R. Allman, Chem. Ber. 99, 1332 (1966).
 - [9] B. Bak, L. Hansen-Nygaard u. J. Rastrup-Andersen, J. molecular Spectroscopy 2, 361 (1958).
 - [10] J. J. Daly u. P. J. Wheatley, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1703.
 - [11] J. J. Daly, J. chem. Soc. (London) A 1967, 1913.
 - [12] D. R. Lide, Tetrahedron 17, 125 (1962).

Kristallstruktur von



Von K. Krogmann, W. Binder und H. D. Hausen^[*]

Komplexverbindungen mit linearen Metallketten, in denen das Zentralatom eine etwas höhere Oxidationszahl hat als in entsprechenden planaren d⁸-Komplexen (z. B. Mg_{0,82}[Pt(C₂O₄)₂] · 5,3 H₂O^[2]), konnten wir bisher nur beim Platin auffinden. Auf der Suche nach Ir(d⁸)-Verbindungen, die für die Synthese analoger Ketten dienen könnten, stießen wir beim „Ir(CO)₃Cl“⁺, das mit dieser Formel erstmals von Hieber et al.^[3] beschrieben wurde, auf den ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse mit Iridium als Zentralatom.

Die Substanz entsteht nach Fischer et al.^[4] bei 180 °C aus CO und $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, das an Silicagel adsorbiert wurde, in Form braunvioletter, glänzender Nadeln. Die Kristallstrukturbestimmung ergab, daß Ketten mit einem Ir–Ir-Abstand von 2,85 Å vorliegen. Dieser Abstand ist gleich dem in der oben erwähnten Pt-Verbindung, entspricht also der Erwartung für eine partiell oxidierte Kette, wogegen nichtoxidierte IrI_3 -Komplexe wie $\text{Ir}(\text{CO})_2$ acac einen Abstand von 3,20 Å aufweisen^[5]. Wir prüften daher die Zusammensetzung der Verbindung nach: Die gut reproduzierbaren Resultate ergeben die Formel $\text{Ir}(\text{CO})_{2,93} \text{Cl}_{1,07}$ (1) und damit partielle Oxidation des Iridiums.

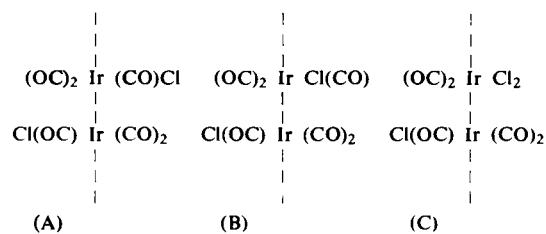
Die röntgenographische Untersuchung zeigt eine orthorhombische Elementarzelle mit $a = 5,69$, $b = 15,20$, $c = 12,93 \text{ \AA}$. Aus dem Zellvolumen ($1118,3 \text{ \AA}^3$), dem Formelgewicht (312,2) und der gemessenen Dichte ($3,63 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) folgt die Zahl der Formeleinheiten pro Zelle $Z = 7,83 \approx 8$. Die Raumgruppe ist $\text{Cmc}2_1$ oder Cmcm .

Da starke Intensitäten nur in den Schichten des reziproken Gitters auftreten, für die $h = 2n$ ist, bildet das Iridium eine Unterzelle mit $a' = a/2 = 2,845 \text{ \AA}$, was zugleich die Periode der Ir-Ketten ist.

316 Reflexe waren, mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung photographisch in einem Weissenberg-Goniometer registriert, von meßbarer Intensität. Aus Patterson- und Fouriersynthesen konnte die Lage der leichten Atome entnommen werden, deren Verfeinerung einen R-Wert von bisher 11% erbrachte.

Im Kristall sind planare Komplexe parallel zur a-Achse, jeweils um 45° versetzt, übereinander gestapelt (A). Diese Komplexe bestehen überwiegend aus $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}$, die Cl-Koordinationsstelle ist statistisch mit einer solchen für CO vertauschbar (A,B). Das analytisch nachgewiesene „zusätz-

liche“ Chlor dürfte vereinzelt anstelle von CO eingebaut werden, wodurch in der Kette auch *cis*-Ir(CO)₂Cl₂-Komplexe auftreten (C).



Ein gewöhnlicher Ir(CO)₃Cl-Komplex sollte leichtflüchtig, in vielen organischen Lösungsmitteln löslich und reaktionsfreudig sein sowie nur geringe Absorption im sichtbaren Spektralbereich aufweisen. (1) kann aber nur im CO-Strom langsam sublimiert werden, im Vakuum nicht; es löst sich nur in Solventien, welche die Koordinationssphäre angreifen, wie wäßrige KCN-Lösung oder Pyridin (wobei CO entweicht), ist luftstabil und reaktionsträge. Die Lichtabsorption ist im gesamten sichtbaren Bereich stark für parallel zur Nadel-(a)-Achse polarisiertes Licht, für senkrecht dazu polarisiertes gering. Die Verbindung zeigt eine schwache, kaum temperaturabhängige paramagnetische Komponente $\gamma_p = +71,0 \cdot 10^{-6}$, wenn die gemessene Molsuszeptibilität $\chi_{mol} = -31,0 \cdot 10^{-6}$ um die diamagnetischen Inkremente der beteiligten Atome korrigiert wird.

Aus der Struktur darf geschlossen werden, daß in der Kette relativ starke Bindungen zwischen den Ir-Atomen vorhanden sind. Wegen der Analogie der Eigenschaften von (1) zu denen der partiell oxidierten Pt-Verbindungen^[2,6] sind in der Kette ebenfalls delokalisierte Ladungen anzunehmen, obwohl hier anders als dort Ladungsunterschiede in der Koordinationssphäre selbst mit $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ -Einheiten ausgeglichen werden. Auffallend ist der wesentlich geringere partielle Oxidationsgrad (+0,07) beim Ir^{I} im Vergleich zu Pt^{II} (~ +0,3).

Eingegangen am 18. Juni 1968 [Z 842]

- [*] Doz. Dr. K. Krogmann, Dr. W. Binder und
Dr. H. D. Hausen
Institut für anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart-N, Schellingstraße 26

[1] Strukturen mit Metallketten. 7. Mitteilung. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Fa. W. C. Heraeus GmbH, Hanau unterstützt. – 6. Mitteilung: *K. Krogmann u. G. Ringwald*, Z. Naturforsch., im Druck.

[2] *K. Krogmann*, Z. anorg. allg. Chem. 358, 97 (1968).

[3] *W. Hieber, H. Lagally u. A. Mayr*, Z. anorg. allg. Chem. 246, 138 (1941).

[4] *E. O. Fischer u. K. S. Brenner*, Z. Naturforsch. 17b, 774 (1962).

[5] *C. G. Pitt, L. K. Monteith, L. F. Ballard, J. P. Collman, J. C. Morrow, W. R. Roper u. D. Ülkü*, J. Amer. chem. Soc. 88, 4286 (1966).

[6] *K. Krogmann u. H. D. Hausen*, Z. anorg. allg. Chem. 358, 67 (1968).

Flüchtige Übergangsmetall-alkanfluorodithiophosphonate^[1]

Von H. W. Roesky [*]

Kürzlich berichteten wir über die Darstellung der Alkan-fluorodithiophosphonsäuren $R(F)P(S)SH$ ($R = CH_3, C_2H_5$)^[2]. Diese Verbindungen reagieren mit Übergangs-metallen unter Wasserstoffentwicklung, z.B.

