

Phosphiran-Komplexe

Von R. Bausch, E. A. V. Ebsworth und D. W. H. Rankin^[*]

Versuche, den dreigliedrigen Heterocyclus Phosphiran, $(\text{CH}_2)_2\text{PH}$, am Phosphoratom zu protonieren oder zu deprotonieren, blieben bisher erfolglos. Mit Protonensäuren reagiert die Verbindung rasch unter Zersetzung, wobei hauptsächlich Äthylen frei wird^[1]. Die Umsetzung mit Kalium in flüssigem Ammoniak führt in unübersichtlicher Weise und ohne Wasserstoffabspaltung zu Anionen verschiedener Phosphane. Auch von in Äthern gelöstem Methylolithium wird der Phosphiran-Ring zerstört. Kaliumphosphid vermag in Dimethyläther der Verbindung kein Proton zu entziehen.

Wir fanden jedoch, daß bei Einwirkung von Phosphiran auf das *N*-Methylpyridinium-Salz des Anionenkomplexes $[\text{Mo}(\text{Co})_5\text{J}]^-$ in CH_2Cl_2 die feste Verbindung Pentacarbonyl-phosphiran-molybdän(0), $[(\text{CH}_2)_2\text{PH}]\text{Mo}(\text{CO})_5$, Zers. 20°C , entsteht. Analog lassen sich aus Phosphiran und Tetracarbonyl-norbornadien-molybdän(0) oder Tricarbonyl-cyclohexatrien-molybdän(0) die Komplexe $[(\text{CH}_2)_2\text{PH}]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ bzw. $[(\text{CH}_2)_2\text{PH}]_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ erhalten. Die neuen Phosphiran-Komplexe wurden spektroskopisch charakterisiert, ihre Zusammensetzung durch das Ergebnis der Elementaranalyse bestätigt.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{CH}_2)_2\text{PH}]\text{Mo}(\text{CO})_5$ ist wie das von Phosphiran^[2] selbst im wesentlichen von erster Ordnung mit $J(\text{PH})$ 333 bzw. 155 Hz; die entsprechenden Werte lassen sich den ^1H -NMR-Spektren des Komplexes und des freien Liganden zu 330.2 bzw. 157.7 Hz entnehmen. Der Betrag der beiden Kopplungskonstanten $J(\text{HCP})$ wurde zunächst in den ^{31}P -Spektren festgestellt, ihr Vorzeichen und ihre Größe wurden jedoch schließlich aufgrund einer vollen Analyse der ^1H -Spektren^[2] bestimmt: +2.2 und -8.8 Hz für den Komplex, gegenüber +16.5 und -2.2 Hz für Phosphiran. Im übrigen werden durch die Komplexbildung nur noch die beiden Kopplungskonstanten $J(\text{HCPH})$ signifikant verändert.

Pentacarbonyl-phosphiran-molybdän(0) reagiert mit Kaliumphosphid in Dimethyläther unter Freisetzung von 80% des nach $[(\text{CH}_2)_2\text{PH}]\text{Mo}(\text{CO})_5 + \text{PH}_2^- \longrightarrow [(\text{CH}_2)_2\text{PMo}(\text{CO})_5]^- + \text{PH}_3$

zu erwartenden Phosphans. Es bildet sich so ein gelbes Salz, welches sich mit Trimethylchlorsilan unter Ausscheidung eines weißen Niederschlags weiter umsetzen läßt. Die Spektren (IR, NMR, MS) des dadurch erhaltenen löslichen Produkts zeigen die Entstehung von $[(\text{CH}_2)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_5$ an. Eine ähnliche Reaktion wurde mit Monobromsilan beobachtet.

Eingegangen am 4. November 1970 [Z 314]

[*] Prof. Dr. E. A. V. Ebsworth und Dr. D. W. H. Rankin
Department of Chemistry
University of Edinburgh
West Mains Road, Edinburgh, EH9 3JJ (Schottland)
cand. chem. R. Bausch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Schellingstraße 26

[1] R. I. Wagner, L. Vern D. Freeman, H. Goldwhite u. D. G. Rowsell, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1102 (1967).

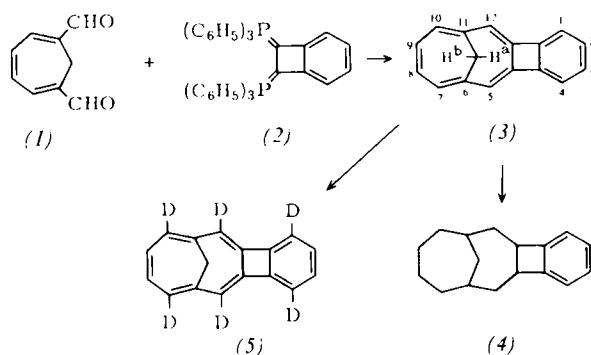
[2] R. Bausch, E. A. V. Ebsworth u. D. W. H. Rankin, noch unveröffentlicht.

6,11-Methano-cyclobutabenz[1,2-*a*]-[10]annulen, ein Biphenylen-Analogon mit carbocyclischem 10 π -Elektronen-Ring

Von P. J. Garratt und K. Peter C. Vollhardt^[1,2]

Biphenylen ist einer der wenigen Polycyclen aus planaren Ringen mit $4n$ und $(4n+2)$ π -Elektronen und beansprucht theoretisches Interesse^[1,2]. Ein Benzolring ist durch ein geladenes^[3] oder heterocyclisches^[4] 6 π -Elektronensystem ersetzt worden, nicht aber durch ein Annulen mit zehn oder mehr π -Elektronen^[5]. Wir berichten nun über die Synthese von 6,11-

Methano-cyclobutabenz[1,2-*a*]-[10]annulen (3)^[6], das formal aus Biphenylen durch Ersatz eines Benzolrings durch 1,6-Methano[10]annulen erhalten wird.



Beim Zugeben von 3,5,7-Cycloheptatrien-1,3-dicarbaldehyd (1)^[7] in THF zur Lösung einer äquimolaren Menge 1,2-Dihydro-1,2-bis(triphenylphosphoranylidene)cyclobutabenzol (2)^[8] in Äther/Benzol (3:1) bei Raumtemperatur unter Stickstoff verschwand die rote Farbe sofort; nach einigen Minuten entstand eine dunkelgrüne Mischung. Nach zweistündigem Rühren, Chromatographie an Al_2O_3 und anschließender präparativer Dünnschichtchromatographie der Kohlenwasserstoff-Fraktion an SiO_2 erhielten wir gelbe Kristalle von (3), $\text{Fp} = 166-167^\circ\text{C}$, in 1-proz. Ausbeute.

Zum Strukturbeweis dienten die Spektren und die chemischen Eigenschaften. $m/e = 216$; Elektronenspektrum $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : \lambda_{\text{max}} = 223$ ($\epsilon = 15\,200$), 280 (53600), 320 (31200), 388 (2800) und 398 nm (2800). Dieses Spektrum ähnelt dem des 1,6-Methano[10]annulens^[6], allerdings sind die Maxima nach höheren Wellenlängen verschoben und unterscheiden sich in der relativen Intensität. Das NMR-Spektrum (CCl_4 , 100 MHz) enthält Multiplets mit Zentrum bei $\tau = 3.06$ (2H) und 3.30 (8H) sowie ein AB-System bei $\tau = 7.55$ und 9.71 ($J = 10$ Hz).

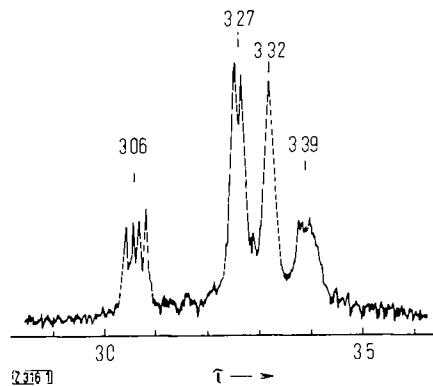


Abb. 1. Teil des 220-MHz-NMR-Spektrums von (3) bei niedrigem Feld.

Abbildung 1 zeigt den Teil des 220-MHz-NMR-Spektrums von (3) bei niedrigem Feld [AA'BB'-System bei $\tau = 3.06$ und 3.39 (H^8 , H^9 bzw. H^7 , H^{10}), AA'BB'-Multiplett bei $\tau = 3.27$ (H^1-H^4) und 2H-Pseudosingulett bei $\tau = 3.32$ (H^5 , H^{12})]. Bei Einstrahlung (100 MHz) der Frequenz des AB-Signals bei $\tau = 9.71$ wird das Pseudosingulett schärfer, und Einstrahlung der Frequenz des AB-Signals bei $\tau = 7.55$ verändert die Signale von H^7 und H^{10} . Da in 1,6-Methano[10]annulenen die Ringprotonen stärker mit dem *anti*- als mit dem *syn*-Methylenproton koppeln^[9], wird das Signal bei $\tau = 7.55$ H^a und das bei 9.71 H^b zugeschrieben.

Die Hydrierung von (3) an Pd/C in Äthylacetat gab das flüssige Decahydro-Derivat (4).

Die Zuordnung der Ringprotonen wurde zusätzlich durch Deuterierungsstudien gestützt^[6]. Nach Behandlung von (3) mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}/\text{D}_2\text{SO}_4$ in Äther verschwanden die Signale in der Reihenfolge $\tau = 3.39$, 3.32 und 3.27; es entsteht die $[\text{D}_6]$ -Ver-

bindung (5), die im NMR-Spektrum zwei Singulets bei $\tau = 3.06$ und 3.27 (1:1) aufweist.

Die Lage der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale in Biphenylen^[2] und der ^1H -NMR-Signale in Thianorbiphenylen (Cyclobutabenzo[1,2-c]thiophen)^[4] wurde auf die Abschirmung durch den paramagnetischen Ringstrom im viergliedrigen Ring mit $4n$ π -Elektronen zurückgeführt. Die Signale des Benzolrings von (3) befinden sich bei höherem Feld als die des Benzolrings von (4); dies zeigt, daß in (3) ebenfalls ein paramagnetischer Effekt auftritt. Die chemische Verschiebung des H^a -Methylenprotons – bei ungewöhnlich niedrigem Feld für ein delokalisiertes, überbrücktes [10]Annulen^[6,10] – deutet darauf hin, daß dieses Proton *paramagnetisch entschirmt* ist und im kegelförmigen Entschirmbereich des viergliedrigen Ringes liegen muß.

Eingegangen am 16. November 1970 [Z 316]

[*] Dr. P. J. Garratt und K. P. C. Vollhardt
Department of Chemistry, University College London
Gordon Street, London WC1H OAJ (England)

[1] Übersichten siehe: M. P. Cava u. M. J. Mitchell: Cyclobutadiene and Related Compounds. Academic Press, New York 1967; J. W. Barton in J. P. Snyder: Nonbenzenoid Aromatics. Academic Press, New York 1969, Bd. 1, S. 32.

[2] a) H. P. Figeys, Angew. Chem. 80, 629 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 642 (1968); b) A. J. Jones u. D. M. Grant, Chem. Commun. 1968, 170.

[3] M. P. Cava, K. Narasimhan, W. Zeiger, I. J. Radonovich u. M. D. Glick, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2378 (1969).

[4] P. J. Garratt u. K. P. C. Vollhardt, Chem. Commun. 1970, 109.

[5] Darstellung von Systemen mit einem geladenen 10π -Elektronen-Ring und einem nicht-ebenen Thioninring siehe C. S. Baxter, P. J. Garratt u. K. P. C. Vollhardt, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7783 (1969); P. J. Garratt, A. B. Holmes, F. Sondheimer u. K. P. C. Vollhardt, ibid. 92, 4492 (1970).

[6] 1,6-Methano[10]annulen ist im Gegensatz zu [10]Annulen ein aromatisches System mit zehn delokalisierten π -Elektronen; siehe E. Vogel, Chem. Soc. Spec. Publ. 21, 113 (1967).

[7] E. Vogel, R. Feldmann u. H. Düwel, Tetrahedron Lett. 1970, 1941. Wir danken Prof. Vogel für Mitteilung experimenteller Details zur Herstellung von (1) vor der Veröffentlichung.

[8] A. T. Blomquist u. V. J. Hruby, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4996 (1967).

[9] H. Günther, Z. Naturforsch. 20b, 948 (1965).

[10] NMR-Spektrum und Elektronenspektrum von (3) beweisen die aromatische Natur des 1,6-Methano[10]annulenringes.

1,3,4,2,5-Triazadiborolidin-Derivate

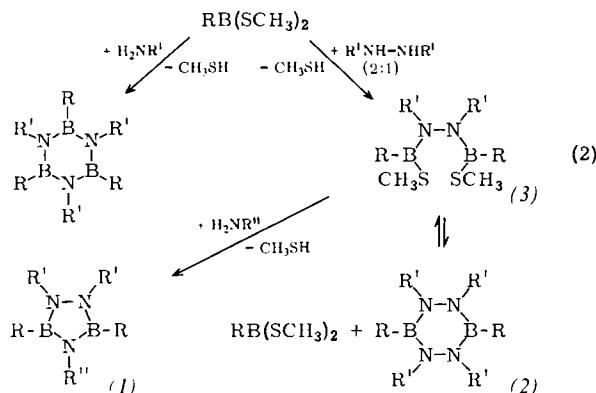
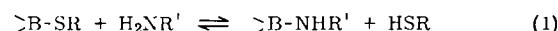
Von Dieter Nölle und Heinrich Nöth^[*]

Das mit Cyclopentadien isoelektronische 1,3,4,2,5-Triazadiborolidin (1a) ist noch unbekannt. Bisher sind zwei Derivate davon beschrieben worden: (1b) entsteht bei der partiellen Aminolyse des entsprechenden 1,2,4,5,3,6-Tetrazadiborins (2) mit Cyclohexylamin^[1], (1c) durch Einwirkung von *N,N'*-Dimethylhydrazin auf $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}]_2\text{NH}$ ^[2]. Beiden Darstellungsmethoden sind, wie wir fanden, sehr enge Grenzen gesetzt.

Ein neuer, einfacher Weg zu Verbindungen des Typs (1) ergibt sich aus der Verschiebbarkeit des Gleichgewichts (1) zur Seite der BN-Verbindung. Obgleich man aus $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3$ und NH_3 das Diborylamin $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NH}$ erhalten kann^[3], führt die Umsetzung von 2 mol $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit 1 mol NH_3 auch unter schonenden Bedingungen nicht zu $[\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{S})\text{B}]_2\text{NH}$, sondern ausschließlich zum Borazin $(\text{CH}_3\text{BNH})_3$, das bei Umsetzungen im Molverhältnis 1 : 1 quantitativ erhalten wird^[4]. Somit bestätigt sich erneut die kinetische Instabilität von Diborylaminen des Typs $[\text{R}(\text{X})\text{B}]_2\text{NH}$ ^[3]. Bei Reaktion von 2 mol $\text{RB}(\text{SCH}_3)_2$ mit 1 mol der Hydrazine $\text{R}'\text{NH-NHR}'$ bildet sich hingegen bei geeigneter Versuchsführung bevorzugt der Verbindungstyp (3), während (2) nur als Nebenprodukt entsteht, jedoch zum Hauptprodukt einer 1 : 1-Umsetzung wird. (3) reagiert leicht mit NH_3 und primären Aminen zu (1)-Derivaten weiter. Hierbei erfaßt die Reaktion auch (2), das sich daher

offensichtlich nach Schema (2) mit (3) im Gleichgewicht befindet, da (2) nach beendeter Umsetzung des primären Amins im Reaktionsgemisch ^{11}B -NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar ist. Zu einem geringen Anteil treten jedoch Borazin-Derivate auf [vgl. Schema (2)].

Das hier skizzierte Verfahren eignet sich zur Synthese zahlreicher (1)-Derivate und anderer borhaltiger Heterocyclen^[5].



	R	R' ^I	R ^{II}	F _p (°C)	K _p (°C/Torr)	$\delta^{11}\text{B}$ [a] (ppm)	Ausb. (%)
(1a)	H	H	H	-	-	-	-
(1b)	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₁₁	101	-	-30.5	-
(1c)	C ₆ H ₅	CH ₃	H	110	-	-29.6	75
(1d)	CH ₃	CH ₃	H	37	93/130	-30.6	72
(1e)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-	28/2.5	-31.8	63
(1f)	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	-	62/12	-31.0	60
(1g)	CH ₃	C ₆ H ₅	H	85	-	-34.4	70
(1h)	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	88	-	-34.8	65

[a] Standard: $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, extern.

Arbeitsvorschrift:

Zu 13.2 g $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ in 40 ml Diäthyläther gibt man unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 24 Std. 3 g *N,N'*-Dimethylhydrazin in 50 ml Diäthyläther. Beim Einkondensieren von 1.27 g wasserfreiem Ammoniak in die auf -70 °C gekühlte Reaktionslösung entsteht ein Niederschlag, der sich beim Erwärmen auflöst. Danach zieht man Äther und Methanethiol langsam über eine 50 cm-Drehbandkolonne bei 600 Torr, zuletzt bei 400 Torr ab. Fraktionieren des Rückstands ergibt 2,4,6-Trimethylborazin (4) ($K_p = 58\text{--}68^\circ\text{C}/130$ Torr; 0.38 g), eine aus (4) und (1d) bestehende Zwischenfraktion sowie 4.5 g (1d), das plötzlich zu Nadeln erstarrt.

Eingegangen am 12. November 1970 [Z 319]

[*] Dipl.-Chem. D. Nölle und Prof. Dr. H. Nöth
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] H. Nöth u. W. Regnet, Z. Naturforsch. 18b, 1138 (1963).

[2] K. Niedenzu, P. Fritz u. H. Jenne, Angew. Chem. 76, 535 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 506 (1964).

[3] H. Nöth u. H. Vahrenkamp, J. Organometal. Chem. 16, 357 (1969).

[4] B. M. Michailov, T. K. Koziinskaja, N. S. Fedotov u. V. A. Doročow, Doklady Akad. Nauk SSSR 127, 1023 (1959).

[5] Unveröffentlichte Ergebnisse.

Chromtrichlorid-tris(aluminiumtrichlorid)

Von Keith Lascelles und Harald Schäfer^[*]

Wir haben beobachtet, daß festes Chrom(III)-chlorid im Temperaturgefälle (500→400 °C) mit gasförmigem Aluminium(III)-chlorid chemisch transportierbar ist. Dies ist auf eine reversible endotherme Reaktion zurückzuführen, durch die