

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 Pentacarbonylphosphiran-molybdän(0), $[(\text{CH}_2)_2\text{PH}]\text{Mo}(\text{CO})_5$, Zers. 20°C, entsteht. Analog lassen sich aus Phosphiran und Tetracarbonylnorbornadien-molybdän(0) oder Tricarbonyl-cyclohexatrien-molybdän(0) die Komplexe $[(\text{CH}_2)_2\text{PH}]\text{Mo}(\text{CO})_4$ bzw. $[(\text{CH}_2)_2\text{PH}]\text{Mo}(\text{CO})_3$ 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.

Pentacarbonylphosphiran-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, LeVern D. Freeman, H. Goldwhite u. D. G. Rowsell, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1102 (1967).

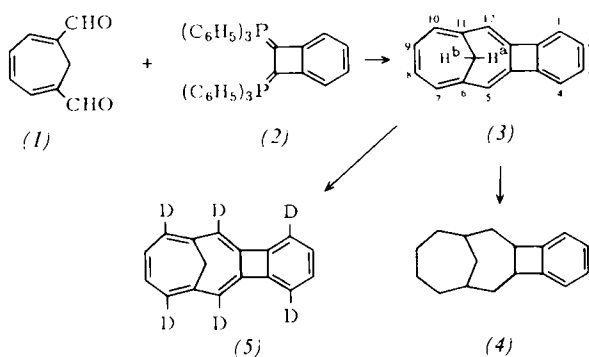
[2] R. Bausch, E. A. V. Ebsworth u. D. W. H. Rankin, noch unveröffentlicht.

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^[*]

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(triphenylphosphoranyliden)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), Fp = 166–167°C, in 1-proz. Ausbeute.

Zum Strukturbeweis dienten die Spektren und die chemischen Eigenschaften. $m/e = 216$; Elektronenspektrum ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): $\lambda_{\text{max}} = 223$ ($\epsilon = 15200$), 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 Multipletts 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).

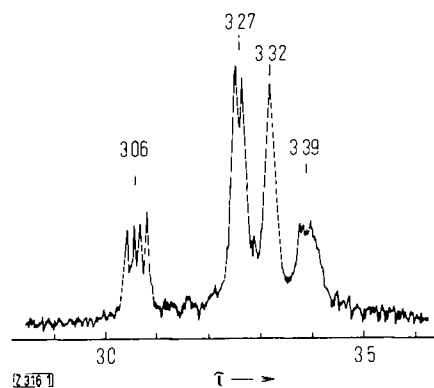


Abb. 1. Teil des 220-MHz-NMR-Spektrums von (3) bei niedrigem Feld.

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. $\text{H}^7, \text{H}^{10}$), AA'BB'-Multiplett bei $\tau = 3.27$ ($\text{H}^1\text{--H}^4$) und 2H-Pseudosingulett bei $\tau = 3.32$ ($\text{H}^5, \text{H}^{12}$)]. 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]annulen 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-