

Die Aktivierungsparameter der Isomerisierung von (2a) zu (3a) und von (3a) zu (2a) in Methylcyclohexan und Toluol sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2. Aktivierungsparameter der Isomerisierung von (2a) und (3a) bei 65°C.

Solvans	Reaktionsrichtung	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [cal mol ⁻¹ Grad ⁻¹]
Methylcyclohexan	(2a) \rightarrow (3a)	21.2 \pm 0.5	-6.5 \pm 1.5
Methylcyclohexan	(3a) \rightarrow (2a)	22.5 \pm 0.5	-3.5 \pm 1.5
Toluol	(2a) \rightarrow (3a)	24.3 \pm 0.5	+2.8 \pm 1.5
Toluol	(3a) \rightarrow (2a)	22.2 \pm 0.5	-2.5 \pm 1.5

Aufgrund dieser Resultate sind für den Mechanismus der Isomerisierung folgende Möglichkeiten zu diskutieren:

- Dissoziation einer Cr—CO-Bindung und Wiederanlagerung des CO-Liganden.
- Dissoziation der Cr—PR₃-Bindung und Wiederanlagerung des PR₃-Liganden.
- Dissoziation der Cr—C(OCH₃)CH₃-Bindung und Wiederanlagerung des Carben-Liganden.
- Intramolekulare (ohne Bindungsspaltung verlaufende) Umlagerung.

Eine Isomerisierung nach a) oder b) sollte durch Zugabe von freiem CO bzw. freiem PR₃ verlangsamt werden. Wie Tabelle 1 zeigt, ist dies offenbar nicht der Fall. Versucht man ausgehend von (2a) die Isomerisierungsreaktion ¹H-NMR-spektroskopisch in D₆-Toluol in Anwesenheit eines fünffachen molaren Überschusses an P(C₆H₅)₃, so stellt man fest, daß die Intensität der CH₃- und OCH₃-Signale von (2a) abnimmt und in nahezu gleichem Umfang diejenige von (3a) zunimmt. Signale, die auf eine Bildung von (2d) oder (3d) schließen lassen, sind nicht nachweisbar^[5]. Die geringe, im Lauf der Reaktionszeit langsam größer werdende Differenz der Totalsummen der einander entsprechenden Signale von (2a) und (3a) ist auf Zersetzung und Bildung von Cr(CO)₄P(C₆H₅)₃P(C₂H₅)₃ zurückzuführen^[6]. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist jedoch deutlich geringer als die Isomerisierungsgeschwindigkeit. Damit scheidet neben den Möglichkeiten a) und b) für den Mechanismus der Isomerisierung sehr wahrscheinlich auch die Möglichkeit c) aus, d. h. es dürfte eine (bisher nur bei oktaedrischen Chelatkomplexen mit Sicherheit nachgewiesene) *intramolekulare Umlagerung* vorliegen. Ob hierfür in der Literatur^[7] bisher diskutierte Mechanismen zutreffen, läßt sich aufgrund der vorliegenden Ergebnisse noch nicht entscheiden; die Untersuchungen zur Klärung dieses Problems werden fortgesetzt.

Eingegangen am 12. Mai 1972 [Z 651]

[1] 49. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Carben-Komplexe. – 48. Mitteilung: E. O. Fischer, F. R. Kreißl, C. G. Kreiter u. E. W. Meineke, Chem. Ber., im Druck. – Zugleich 13. Mitteilung der Reihe: Kinetische Untersuchungen über Reaktionen von Metallkomplexen. 12. Mitteilung: H. Werner, E. O. Fischer, B. Heckl u. C. G. Kreiter, J. Organometal. Chem. 28, 367 (1971).

[2] U. Klabunde, Dissertation, Northwestern University, Evanston, Illinois, USA, 1967; E. O. Fischer u. U. Klabunde, unveröffentlichte Untersuchungen.

[3] Für erste Ergebnisse siehe auch: S. Fontana, Dissertation, Technische Universität München 1971.

[4] E. O. Fischer u. K. Richter, unveröffentlichte Untersuchungen.

[5] Bei Einwirkung von P(C₂H₅)₃ auf (2d) entsteht ein Isomeren-Gemisch von (2a) und (3a). Auf Grund qualitativer Untersuchungen

ist anzunehmen, daß dieser Phosphanaustausch *nicht* nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung verläuft, da die Bildungsgeschwindigkeit der Komplexe (2a) und (3a) von der Konzentration an P(C₂H₅)₃ abhängt.

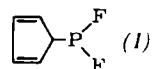
[6] H. Werner u. H. Rascher, Inorg. Chim. Acta 2, 181 (1968).

[7] J. C. Bailar, Jr., J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 165 (1958); P. C. Ray u. N. K. Dutt, J. Indian Chem. Soc. 18, 289 (1941); 20, 81 (1943); C. S. Springer, Jr. u. R. E. Sievers, Inorg. Chem. 6, 852 (1967).

1-Cyclopentadienyl-difluorophosphan, ein neues Molekül mit fluktuierender Struktur

Von John E. Bentham, Evelyn A. V. Ebsworth, Hans Moretto und David W. H. Rankin^[1]

Cyclopentadienyl-Derivate des Siliciums^[1], Germaniums^[1] und Zinns^[1] haben nach Auskunft ihres NMR-Spektrums eine fluktuierende Struktur. Wir haben 1-Cyclopentadienyl-difluorophosphan (1) synthetisiert, das das gleiche Verhalten zeigt. Läßt man Kalium-cyclopentadienid bei -78°C ohne Lösungsmittel eine Stunde mit Bromdifluorophosphan (Molverhältnis 2:1) reagieren, so entsteht ein Gemisch, aus dem sich (1) durch fraktionierende Destillation (K_p = 12°C/8 Torr) mit 25% Ausbeute isolieren läßt. Die Verbindung wurde durch Bestimmung ihres Molekulargewichtes und ihres Dampfdruckes sowie anhand ihrer Massen- und IR-Spektren charakterisiert. Sie schmilzt bei -71°C, der extrapolierte Siedepunkt liegt bei 88°C, und ihr IR-Spektrum entspricht dem eines σ-gebundenen C₅H₅-Derivates.



Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von (1) in CFCl₃/(CH₃)₄Si (1:1) zeigt bei tiefer Temperatur die für ein 1-Cyclopentadienyl-difluorophosphan erwarteten Signale: Es enthält ein breites Dublett bei $\delta_F = 76.8$ ppm, das durch P—F-Kopplung [¹J(PF) = 1170 Hz] entsteht und dessen Komponenten durch Kopplung der Fluorkerne mit dem Proton am gesättigten C-Atom [²J(HF) = 11.5 Hz] ihrerseits eine Dublett-Aufspaltung zeigen. Weitere Aufspaltungen wurden bis hinab zu -85°C nicht beobachtet. Oberhalb -30°C bleibt die breite Dublett-Aufspaltung erhalten, während die enge Aufspaltung verschwindet. Oberhalb 25°C entwickelt sich an ihrer Stelle ein Sextett-Muster, und bei 50°C beobachtet man ein breites Dublett gut aufgelöster Sextette. Dies zeigt, daß die Fluorkerne ab 25°C gleichmäßig mit allen fünf Ringprotonen koppeln [²J(HF) = 2.5 Hz] und das Molekül eine fluktuierende Struktur besitzt. ¹J(PF) ändert sich im gesamten Temperaturbereich nicht, das heißt die Fluktuation ist intramolekular.

Auch das ¹H-NMR-Spektrum beweist dieses Verhalten: Bei 50°C besteht es aus einem sehr breiten Signal nahe 3.2 ppm, das bei -10°C aufspaltet in ein kräftiges und komplexes Signal mit zwei Maxima nahe 3.1 und 3.6 ppm und in ein schwächeres Triplet (J = 11 Hz) nahe 6.1 ppm, für welches das Proton am gesättigten C-Atom verantwortlich ist. Bei -85°C besteht das komplexe Signal aus zwei kräfti-

[*] Dr. J. E. Bentham, Prof. Dr. E. A. V. Ebsworth, Dr. H. Moretto und Dr. D. W. H. Rankin
University of Edinburgh
Department of Chemistry
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

tigen und ihrerseits komplexen Gruppen bei 3.07 und 3.57 ppm. und das Triplet bei 6.06 ppm zeigt weitere Aufspaltungen. Die Kopplungskonstante $^2J(\text{H}\text{P})$ scheint, zumindest bei niedrigen Temperaturen, klein zu sein.

Eingegangen am 8. Mai 1972 [Z 652]

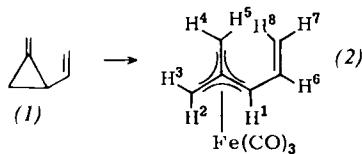
[1] A. Davison u. P. Rakita, Inorg. Chem. 9, 289 (1970).

Dimethylen(2-propenyliden)methan-tricarbonyleisen^[1]

Von W. Edward Billups, Lee-Phone Lin und Otto A. Gansow^[*]

Reaktionen von Carbonyleisen mit Verbindungen, die eine Vinylcyclopropan- oder eine Methylencyclopropan-Gruppierung enthalten, sind bekannt. Die Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit Cyclopropylstyrol^[2a,b] oder Spiro[2.4]hepta-4,6-dien^[2c] ergibt 1,3-Dien-Fe(CO)₃-Komplexe, während mit Bullvalen^[2e] und Semibullvalen^[2f] durch Öffnung des Cyclopropanringes Komplexe entstehen, in denen die Fe(CO)₃-Gruppe sowohl durch eine π -Allyl- als auch durch eine σ -Bindung gehalten wird. Methylencyclopropan^[2d] reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in geringer Ausbeute zum Butadien-tricarbonyleisen, und Methylencyclopropane, die an C-2 einen Methyl- oder Phenyl-Rest tragen, liefern Produkte mit einem Trimethylenmethan-Liganden^[2d].

Methylen(vinyl)cyclopropan (1)^[3] ist ein Molekül, das am Cyclopropanring sowohl eine Methylen- als auch eine Vinylgruppe trägt. Wir fanden, daß es mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zum stabilen Dimethylen(2-propenyliden)methan-tricarbonyleisen (2) reagiert.



Man erhält (2) mit 43% Ausbeute, wenn man ein Gemisch aus (1) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ im Gewichtsverhältnis 1:1 in Benzol führt (2 Std., 35 bis 40°C). Nach dem Abdestillieren des Benzols ergibt die Kurzwegdestillation des Rückstandes bei $\approx 92^\circ\text{C}/2.5$ Torr den Komplex (2) als grünes Öl. Sein Massenspektrum beweist die Summenformel $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$, das Molekülion tritt bei $m/e = 220$ auf. Im IR-Spektrum findet man $\text{C}\equiv\text{O}$ -Absorptionen bei 2048 und 1984 cm^{-1} .

Das ^1H -NMR-Spektrum (Tabelle 1) spricht für die vorgeschlagene Struktur. Das bei Raumtemperatur aufgenommene, entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sieben Signale (Abb. 1), von denen sich zwei aufgrund ihrer chemi-

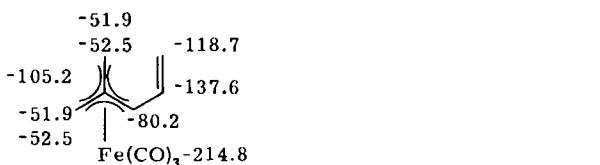


Abb. 1. Chemische Verschiebungen (ppm, gegen TMS) im ^{13}C -NMR-Spektrum von (2).

[*] Dr. W. E. Billups, Lee-Phone Lin und Dr. O. A. Gansow
Department of Chemistry
Rice University
Houston, Texas 77001 (USA)

Tabelle 1. ^1H -NMR-Signale von (2), gemessen bei 60 MHz gegen TMS.

	δ (ppm)	J (Hz)
H-1	3.67 (d,d)	$J_{1,6} = 9.7; J_{1,4} = 2.1$
H-2	1.80 (d)	$J_{2,5} = 4.3$
H-3	1.79 (s)	
H-4	2.18 (m)	
H-5	2.66 (d)	$J_{2,5} = 4.3$
H-6 bis H-8	4.83–6.03 (m)	

schen Verschiebungen^[4] und Intensitäten sofort den Carbonyl-C-Atomen und dem zentralen C-Atom des Trimethylenmethan-Liganden zuordnen lassen. Die beiden Methylen-Signale bei -51.9 und -52.5 ppm liegen nahe denen, die man im Spektrum des Trimethylenmethan-tricarbonyleisens^[4] findet, und die Signale bei -137.6 und -118.7 ppm ähneln den Vinyl-Signalen von (1).

Eingegangen am 8. Mai 1972 [Z 653]

[1] Diese Arbeit wurde unterstützt von der Robert A. Welch Foundation und durch den von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund.

[2] a) S. Sarel, R. Ben-Shoshan u. B. Kirson, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2517 (1965); b) R. Ben-Shoshan u. S. Sarel, Chem. Commun. 1969, 883; c) C. H. Depuy, V. M. Kobal u. D. H. Gibson, J. Organometal. Chem. 13, 266 (1968); d) R. Noyori, T. Nishimura u. H. Taka, Chem. Commun. 1969, 89; e) R. Aumann, Angew. Chem. 83, 175, 176, 177 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 188, 189, 190 (1971); f) R. M. Moriarty, C. L. Yeh u. K. C. Ramey, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6709 (1971).

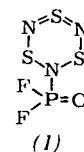
[3] T. C. Shields, W. E. Billups u. A. R. Lepley, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4749 (1968).

[4] G. F. Emerson, K. Ehrlich, W. P. Giering u. P. C. Lauterbur, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3172 (1966).

4-(Difluoroxophosphoranyl)-1 λ^4 ,3,5,2,4,6-trithiatriazin

Von Herbert W. Roesky und Ludwig F. Grimm^[*]

N,N'-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid^[1] reagiert mit dem Anhydrid der Difluorophosphorsäure exotherm unter Abspaltung von Difluorophosphorsäure-trimethylsilyl-ester. Aus dem festen Rückstand läßt sich durch Sublimation im Vakuum eine gelbe Verbindung, $\text{Fp} = 68^\circ\text{C}$, isolieren. Aufgrund der Elementaranalyse sowie der Massen-, IR-, ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektren konnte dafür die cyclische Struktur (1) wahrscheinlich gemacht werden. Untersuchungen über den Reaktionsablauf sind im Gang.



Im Massenspektrum werden neben dem Molekül-Ion $m/e = 223$ Fragment-Ionen mit $m/e = 177$ ($\text{OPF}_2\text{N}_2\text{S}_2$), 131 (OPF_2NS), 92 (N_2S_2), 85 (OPF_2), 78 (NS_2), 69 (PF_2), 66 (OPF), 64 (S_2), 50 (PF), 47 (OP), 46 (NS) und 32 (S) beobachtet. Tetraschwefel-tetrinitrid, S_4N_4 , weist ähnliche Bruchstücke im Massenspektrum auf; so wird z. B. auch hier aus dem Ring zunächst eine SN-Einheit abgespalten.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky und Dr. L. F. Grimm
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
6 Frankfurt 1, Robert-Mayer-Straße 7-9