

tigen und ihrerseits komplexen Gruppen bei 3.07 und 3.57 ppm. und das Triplet bei 6.06 ppm zeigt weitere Aufspaltungen. Die Kopplungskonstante J_{HP} scheint, zumindest bei niedrigen Temperaturen, klein zu sein.

Eingegangen am 8. Mai 1972 [Z 652]

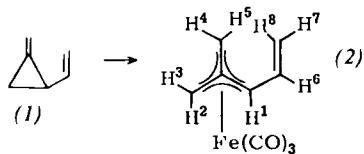
[1] A. Davison u. P. Rakita, Inorg. Chem. 9, 289 (1970).

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 $C_6H_8Fe(\text{CO})_3$, das Molekülion tritt bei $m/e = 220$ auf. Im IR-Spektrum findet man C≡O-Absorptionen bei 2048 und 1984 cm^{-1} .

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

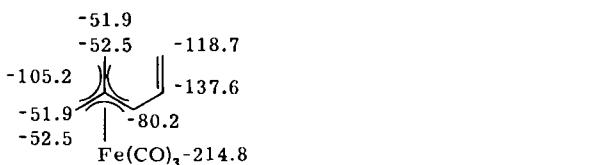


Abb. 1. Chemische Verschiebungen (ppm, gegen TMS) im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von (2).

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

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -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).

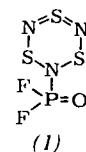
[3] T. C. Shields, W. E. Billups u. A. R. Lepley, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4749 (1968).

[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-trithia

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, $F_p = 68^\circ\text{C}$, isolieren. Aufgrund der Elementaranalyse sowie der Massen-, IR-, ^{31}P - und $^{19}\text{F-NMR}$ -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-tetrannitrid, 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

IR-Spektrum (NaCl- und KBr-Bereich): 1325 st, 1303–1265 st, 1153 sst, 1015 s, 985 s, 960 s, 917 sst, 890 sst, 735 sst, 718 st, 700 m, 645 m, 580 m, 536 sst, 450 st, 447 m, 425 sst cm^{-1} . Die Schwingungen von 1325 bis 960 cm^{-1} werden versuchsweise den ($\text{P}=\text{O}$)-, ($\text{S}=\text{N}$)- und ($\text{S}-\text{N}$)-Schwingungen zugeordnet, die bei 917 und 890 cm^{-1} den asymmetrischen und symmetrischen ($\text{P}-\text{F}$)-Valenzschwingungen.

Das ^{19}F - und das ^{31}P -NMR-Spektrum ergeben, daß die Fluoratome magnetisch nicht äquivalent sind. Man erhält ein charakteristisches ABX-Spektrum, $J_{\text{AB}}/J_{\text{BX}} \approx 1$. Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheinen zwei Dubletts gleicher Intensität, $\delta_{\text{P}} = 9.8$ ppm (gegen 85-proz. H_3PO_4 , extern), $J_{\text{P}-\text{F}} = 1010$, $J_{\text{P}-\text{F}'} = 1016$ Hz; am genauesten ist der Wert $J_{\text{AB}} + J_{\text{BX}} = 2026.3$ Hz vermessen worden. ^{19}F -NMR: $\delta_{\text{F}} = 8.85$, $\delta_{\text{F}'} = 13.9$ ppm (gegen CF_3COOH , extern), $J_{\text{F}-\text{F}'} = 102$ Hz; gemessen in CH_2Cl_2 .

Arbeitsvorschrift:

Zu 0.125 mol $[(\text{CH}_3)_3\text{SiN}]_2\text{S}$ läßt man 0.25 mol $[\text{F}_2(\text{O})\text{P}]_2\text{O}$ unter Rühren so langsam zutropfen, daß die Reaktionstemperatur 40°C nicht überschreitet. Aus dem Reaktionsgemisch werden in einer Sublimationsapparatur die ölpumpenvakuum-flüchtigen Komponenten in eine Kondensationsfalle abgezogen. Durch Sublimation aus dem Rückstand bei 30–40°C/0.01 Torr erhält man 7 g Rohprodukt (74%). Wiederholte Sublimation ergibt reines (1). Ausbeute: 6 g (57%).

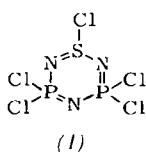
Eingegangen am 8. Februar 1972 [Z 655a]

[1] U. Wannagat u. H. Kuckertz, Angew. Chem. 74, 117 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 113 (1962); O. J. Scherer u. R. Wies. Z. Naturforsch. 25b, 1486 (1970).

1,3,3,5,5-Pentachlor-1 λ^4 ,2,4,6,3 λ^5 ,5 λ^5 -thiatriaza-diphosphorin

Von Herbert W. Roesky^[*]

Obwohl „Trichlorcyclotrithiazien“ (1,3,5-Trichlor-1 λ^4 ,3 λ^4 ,5 λ^4 ,2,4,6-trithiatriazin, $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$)^[1] und „Hexachlorcyclotriphosphazien“ (2,2,4,4,6,6-Hexachlor-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triazatrichophosphorin, $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$)^[2] seit dem vorigen Jahrhundert bekannt sind, fehlen bisher Angaben über ein „gemischtes Derivat“ beider Verbindungen. Es hat sich



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

jetzt gezeigt, daß $\text{S}(\text{N}=\text{S}=\text{O})_2$, hergestellt aus Thionylchlorid und Ammoniak^[3], mit PCl_5 zum „Cyclothiaphosphazien“ 1,3,3,5,5-Pentachlor-1 λ^4 ,2,4,6,3 λ^5 ,5 λ^5 -thiatriazadiphosphorin (1) reagiert.

In geringen Mengen entstehen als Nebenprodukte auch $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ und $\text{O}=\text{PCl}_2$, $\text{N}=\text{PCl}_3$. (1) läßt sich aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation bei verminderter Druck isolieren.

Die Phosphoratome in (1) sind magnetisch äquivalent; das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei –24.5 ppm (in 40-proz. CH_2Cl_2 , externer Standard 85-proz. H_3PO_4). Vergleichsweise wurden für $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ chemische Verschiebungen um –20 ppm gefunden^[4].

Die Struktur von (1) kann anhand des Massenspektrums plausibel gemacht werden. Neben dem Molekül-Ion bei $m/e = 311$ beobachtet man folgende teilweise charakteristische Fragmente: 276 (M – Cl), 241 (M – Cl₂), 216 ($\text{PCl}_2\text{NPCl}_2$), 206 (M – Cl₃), 181 (Cl_2PNPCl), 160 ($\text{P}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$), 146 (CIPNPCI), 111 (CIP_2N), 101 (PCl_2), 91 (PN_2S), 90 (P_2N_2), 80 (NPCl), 77 (PNS), 76 (P₂N), 66 (PCl), 46 (NS), 45 (PN). Das Isotopenverhältnis wird hier nicht angegeben; die Massenlinien höchster relativer Intensität entsprechen (M – Cl), (NS) und (PCl₂).

(1) ist bei Raumtemperatur eine farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, $K_p = 68\text{--}70^\circ\text{C}/0.01$ Torr (Zers.). Die Zusammensetzung konnte durch vollständige Elementaranalyse bestätigt werden.

Das IR-Spektrum (kapillar, zwischen KBr-Platten) zeigt im Bereich der N=P- und S=N-Ringschwingungen breite Absorptionsbanden. Starke Banden treten auch im Bereich der S–Cl- und P–Cl-Valenzschwingungen auf. Eine Zuordnung ist aufgrund von Kopplungen und wegen der geringen Massenunterschiede bisher nicht möglich: 1330 m, 1255 s, 1205 sst, 1110 sst, 1065 s, 1015 st, 980 sst, 855 st, 785 s, 730 st, 660 st, 600 sst, 525 sst, 460 st, 432 st cm^{-1} .

Arbeitsvorschrift:

19 g $\text{S}(\text{NSO})_2$ und 46.7 g PCl_5 werden in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff 2–3 Std. auf 35–38°C erwärmt. Anschließend röhrt man noch 12 Std. bei Raumtemperatur, filtriert, zieht das Lösungsmittel und die flüchtigen Produkte im Ölpumpenvakuum ab und destilliert den Rückstand bei einer Badtemperatur von 45–47°C. Ausbeute: 4.1 g (1). Für die Destillation sind etwa vier Tage erforderlich; wird eine höhere Trenntemperatur gewählt, so nimmt das Reaktionsprodukt bald eine zähflüssige Konsistenz an.

Eingegangen am 20. März, in veränderter Form am 10. April 1972 [Z 655b]

[1] W. Muthmann u. E. Seitter, Ber. Deut. Chem. Ges. B 30, 627 (1897).
[2] H. Rose, Ann. Chem. Pharm. 11, 129 (1834); J. v. Liebig u. F. Wöhler, ibid. 11, 139 (1834).

[3] M. Goehring u. J. Heinke, Z. Anorg. Allg. Chem. 273, 297 (1963).

[4] M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark u. J. R. van Wazer, Top. Phosphorus Chem. 5, 392 (1967).