

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

Eingegangen am 8. Mai 1972 [Z 652]

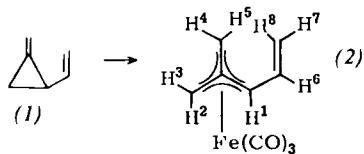
[1] A. Davison u. P. Rakita, Inorg. Chem. 9, 289 (1970).

### Dimethylen(2-propenyliden)methan-tricarbonyleisen<sup>[1]</sup>

Von W. Edward Billups, Lee-Phone Lin und Otto A. Gansow<sup>[\*]</sup>

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<sup>[2a,b]</sup> oder Spiro[2.4]hepta-4,6-dien<sup>[2c]</sup> ergibt 1,3-Dien-Fe(CO)<sub>3</sub>-Komplexe, während mit Bullvalen<sup>[2e]</sup> und Semibullvalen<sup>[2f]</sup> durch Öffnung des Cyclopropanringes Komplexe entstehen, in denen die Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppe sowohl durch eine  $\pi$ -Allyl- als auch durch eine  $\sigma$ -Bindung gehalten wird. Methylencyclopropan<sup>[2d]</sup> 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<sup>[2d]</sup>.

Methylen(vinyl)cyclopropan (1)<sup>[3]</sup> 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  $\text{cm}^{-1}$ .

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-

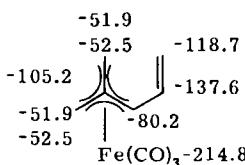


Abb. 1. Chemische Verschiebungen (ppm, gegen TMS) im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von (2).

[\*] 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.

	$\delta$ (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<sup>[4]</sup> 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<sup>[4]</sup> 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).

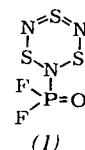
[3] T. C. Shields, W. E. Billups u. A. R. Lepley, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4749 (1968).

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

### 4-(Difluoroxophosphoranyl)-1 $\lambda^4$ ,3,5,2,4,6-trithiaziuin

Von Herbert W. Roesky und Ludwig F. Grimm<sup>[\*]</sup>

*N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid<sup>[1]</sup> 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-,  $^{31}\text{P}$ - 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 ( $\text{OPF}_2\text{NS}$ ), 92 ( $\text{N}_2\text{S}_2$ ), 85 ( $\text{OPF}_2$ ), 78 ( $\text{NS}_2$ ), 69 ( $\text{PF}_2$ ), 66 ( $\text{OPF}$ ), 64 ( $\text{S}_2$ ), 50 ( $\text{PF}$ ), 47 ( $\text{OP}$ ), 46 ( $\text{NS}$ ) und 32 ( $\text{S}$ ) beobachtet. Tetraschwefel-tetrannitrid,  $\text{S}_4\text{N}_4$ , 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