

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

Eingegangen am 8. Mai 1972 [Z 652]

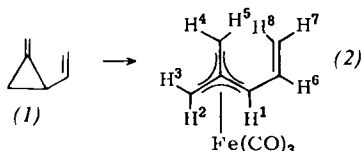
[1] A. Davison u. P. Rakita, *Inorg. Chem.* 9, 289 (1970).

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

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

Reaktionen von Carbonylisen 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- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe, während mit Bullvalen^[2e] und Semibullvalen^[2f] durch Öffnung des Cyclopropanringes Komplexe entstehen, in denen die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -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-tricarbonylisen, 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 Methyl- als auch eine Vinylgruppe trägt. Wir fanden, daß es mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zum stabilen Dimethylen(2-propenyliden)methan-tricarbonylisen (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 rührt (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-

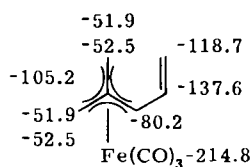


Abb. 1. Chemische Verschiebungen (ppm, gegen TMS) im ^{13}C -NMR-Spektrum von (2).

[*] 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-tricarbonylisen^[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. Takaya, *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).

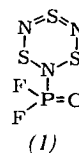
[3] T. C. Shields, W. E. Billups u. A. R. Lepley, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 4749 (1968).

[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-trithiatiazin

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-tetranitrid, 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