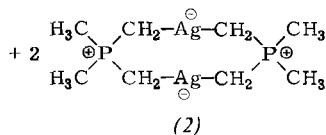
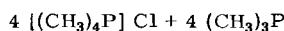
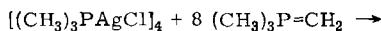


$(CH_3)_3P=CH_2$, dann aber ebenfalls mit fast quantitativer Ausbeute.



(1) und (2) sind farblose, kristalline Verbindungen, $F_p = 136$ bis 138°C bzw. 153 bis 155°C , löslich in Benzol, Toluol, CH_2Cl_2 sowie $CHCl_3$ und im Vakuum sublimierbar (Subl.-Temp. 100 bis 120 bzw. 150 bis $155^\circ\text{C}/0.1$ Torr). Zur Umkristallisation eignet sich Toluol/Petroläther (1:1).

Im Massenspektrum erscheinen mit großer Intensität das Molekül-Ion M^+ und $(M - 15)^+$ in der für die Metalle charakteristischen Isotopenverteilung^[7]. In den IR-Spektren (Nujol) finden sich neben Schwingungen der phosphorständigen Methyl- und Methylengruppen auch Banden bei 557 und 509 bzw. 518 und 470 cm^{-1} , die sich den $C_2Cu(\text{Ag})$ -Valenzschwingungen zuordnen lassen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum^[8] zeigt für (1) zwei Doublets im Flächenverhältnis 3:2, die durch weitreichende Wechselwirkungen verbreitert sind. P-Entkopplung vereinfacht diese Doublets zu zwei Singulets. Im ^1H -entkoppelten ^{31}P -Spektrum tritt nur eine Linie auf, deren Lage der anderer Phosphonium-Zentren entspricht^[9] (Tabelle 1).

Tabelle 1. ^1H - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren von (1) und (2) (in C_6D_6 und $C_6D_5CD_3$, TMS bzw. H_3PO_4 extern, 35°C).

	(1)	(2)
$^1\text{H}, \delta\text{CH}_3$ [ppm]	-0.5, d	-0.5, d
$^1\text{H}, \delta\text{CH}_2$	+0.08, d	0.0, dd
$^{31}\text{P}, \delta\text{P}$ [ppm]	-24.2, s	-28.6, t [a]
$^2J(H_3CP)$	-11.6 Hz	-11.6 Hz
$^2J(H_2CP)$	-13.4 Hz	-12.0 Hz
$^4J(H_3CPCH_2)$	+(klein)	+(klein)
$^2J(AgCP)$	-	± 9.7 Hz [b]
$^2J(AgCH)$	-	± 9.8 Hz [b]

[a] ^1H -entkoppelt.

[b] $J(AgCP)$ und $J(AgCH)$ haben gleiches Vorzeichen. Die Beziehung zu den anderen Kopplungskonstanten ist noch nicht festgelegt.

Durch selektive Entkopplungsexperimente gelang es auch, die relativen Vorzeichen der $J(HCP)$ -Kopplungen zu bestimmen: $^2J(H_3CP)$ und $^2J(H_2CP)$ haben demnach im Produkt (1) anders als im freien Ylid^[5, 10] gleiches Vorzeichen. Dieser Befund beweist die Umhybridisierung ($sp^2 \rightarrow sp^3$) der ylidischen Carbanionen durch Koordination zum Metall^[10, 11].

Die NMR-Spektren von (2) entsprechen denen von (1), zeigen jedoch einen zusätzlichen, für den Strukturbeweis wesentlichen Effekt: Die CH_2 -Resonanzen erscheinen hier als Doublet von Doublets (1:1:1:1), bei P-Entkopplung als Doublet, und die ^{31}P -Resonanz als 1:2:1-Triplett. Diese Multipizitäten resultieren aus den $^1\text{H-C-}^{109,107}\text{Ag}$ - und $^{31}\text{P-C-}^{109,107}\text{Ag}$ -Wechselwirkungen, die unseres Wissens bisher noch nie beobachtet worden sind^[12].

Für die beiden Ringsysteme ist eine lineare Anordnung der $C-Cu(\text{Ag})-C$ -Einheiten und eine tetraedrische Konfi-

guration der PC_4 -Elemente anzunehmen, die sich zu achtgliedrigen Ringen ergänzen.

Eingegangen am 21. Februar 1973 [Z 806a]

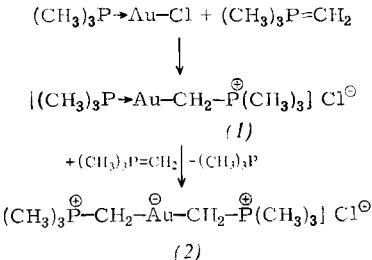
- [1] C. S. Cundy, B. M. Kingston u. M. F. Lappert, *Advan. Organometal. Chem.* 11, 253 (1972).
- [2] G. Wilkinson, *Pure Appl. Chem.* 30, 627 (1972).
- [3] H. Schmidbaur, *Advan. Organometal. Chem.* 9, 260 (1970); *Fortschr. Chem. Forsch.* 13, 167 (1969).
- [4] a) C. D. M. Beverwijk, G. J. M. Van der Kerk, A. J. Leusink u. J. G. Noltes, *Organometal. Chem. Rev. A* 5, 215 (1970); b) G. Bähr u. P. Burba in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*. Thieme, Stuttgart 1970, Bd. 13/1, S. 735ff.
- [5] H. Schmidbaur u. W. Tronich, *Chem. Ber.* 101, 595 (1968).
- [6] H. Schmidbaur, J. Adlkofser u. K. Schwirten, *Chem. Ber.* 105, 3382 (1972).
- [7] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz für diese Messungen (70 eV, Einlaßtemperatur 30°C).
- [8] Wir danken Herrn C. P. Kneis für die Aufnahme zahlreicher Spektren.
- [9] H. Schmidbaur, W. Buchner u. D. Scheutzw. *Chem. Ber.*, im Druck.
- [10] H. Schmidbaur u. W. Tronich, *Chem. Ber.* 101, 3556 (1968).
- [11] K. Hildenbrand u. H. Dreeskamp, *Z. Naturforsch.*, im Druck; F. Heydenreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E. G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel u. W. Stempfle, *Isr. J. Chem.* 10, 293 (1972).
- [12] C. W. Alegranti u. E. L. Muettteries [*J. Amer. Chem. Soc.* 94, 6386 (1972)] haben die direkte $^{31}\text{P-}^{109,107}\text{Ag}$ -Kopplung beobachtet. Dort kann wegen der größeren absoluten Werte die Kopplung in $^1J(^{31}\text{P-}^{109}\text{Ag})$ und $^1J(^{31}\text{P-}^{107}\text{Ag})$ aufgelöst werden. Der Faktor beträgt nur 1.149.

Phosphor-ylide als Bauelemente von Organogoldverbindungen^[**]

Von Hubert Schmidbaur und Rainer Franke^[*]

Organogold(I)-Verbindungen sind in der Regel nicht sehr beständig und nur bei Gegenwart stabilisierender Liganden faßbar^[1]. Beim Studium der Ligandfunktion von Yliden konnte jetzt gezeigt werden, daß nicht nur die erste, sondern auch eine zweite Au—C- σ -Bindung durch ein benachbartes Onium-Zentrum in unerwartet hohem Maße stabilisiert wird. Dadurch gelingt nun auch die Synthese von Verbindungen mit einer Struktureinheit $R-Au-R^\ominus$, die der Gruppierung $R-Hg-R$ isoelektronisch ist.

Bei der Umsetzung von Trimethylphosphangoldchlorid mit Trimethylmethylenphosphoran^[2] in Benzol oder Toluol entstehen je nach dem Molverhältnis der Reaktanden die aurierten Phosphoniumsalze (1) und (2) mit quantita-



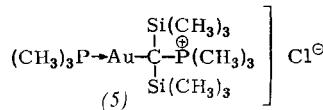
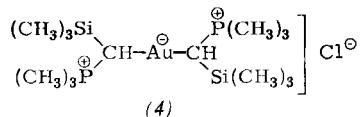
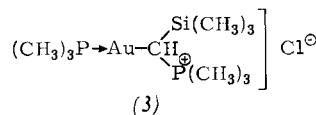
tiver Ausbeute. Die zweite Stufe der Reaktion besteht in der Verdrängung des Phosphanliganden vom Goldatom.

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. R. Franke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwchr

[**] 14. Mitteilung über Organogoldchemie. – 13. Mitteilung: H. Schmidbaur u. K. C. Dash, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck.

(1), $F_p = 178$ bis 181°C , ist in CH_2Cl_2 gut löslich und zeigt darin bei -60°C die erwarteten ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren. Strukturbeweisend sind insbesondere die Kopplungskonstanten $J(^{31}\text{P}-\text{Au}-\text{C}^1\text{H}) = 9 \text{ Hz}$ und $J(^{31}\text{P}-\text{C}^1\text{H}_2) = -14.5 \text{ Hz}$. Das Vorzeichen der PCH_2 -Wechselwirkung^[3] stellt die Umhybridisierung $\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^3$ des ylidischen C-Atoms bei der Koordination sicher. Bei (2), $F_p = 170^\circ\text{C}$ (Zers.), findet man im ^1H -Spektrum für das CH_2 -Dublett eine deutliche Signalverbreiterung, die auf weitreichende $^4J(^{31}\text{P}\text{AuC}^1\text{H})$ - und $^4J(^{1}\text{H}\text{AuC}^1\text{H})$ -Kopplungen zurückgeht. Die IR-Spektren weisen charakteristische Bänder der Au—C-Valenzschwingungen bei $561/550$ (1) oder 549 cm^{-1} (2) auf.

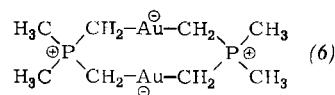
Auch die schwächer basischen Ylide Mono- und Bis(trimethylsilyl)methylentrtrimethylphosphoran^[4] bilden noch eine bzw. zwei Au—C-Bindungen und liefern die aurierten Oniumsalze (3), (4) und (5).



Die Einführung der großen Organosiliciumliganden steigert die Löslichkeit der Substanzen in schwach polaren Solventien, so daß hohe Konzentrationen erreicht werden können. Die Zersetzungstemperaturen liegen auch für (3) bis (5) um oder über 150°C .

Für (5) findet man im ^{31}P -NMR-Spektrum ein AB-System mit $\delta \text{P}^{\text{II}} = -2.82$, $\delta \text{P}^{\text{V}} = -23.4 \text{ ppm}$ und $^3J(^{31}\text{P}\text{AuC}^3\text{P}) = 17 \text{ Hz}$ ^[5].

Bei der Einwirkung von überschüssigem Ylid auf $(\text{CH}_3)_3\text{PAuCl}$, aber auch auf (1) oder (2), entsteht unter Dehydrohalogenierung und Abspaltung von $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^{\text{Cl}}$ der neuartige achtgliedrige Heterocyclus (6), $F_p = 216$ bis 218°C .



Dieses dimere Gold(I)-dimethylphosphonium-bismethylid ist wie seine Kupfer- und Silber-Analoga^[6] in organischen Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 und CHCl_3 löslich und im Vakuum flüchtig. Im Massenspektrum^[7] erscheint das Molekül-Ion mit hoher Intensität bei $m/e = 572$; ν_{AuC} erscheint als starke IR-Bande bei 551 cm^{-1} . Die Empfindlichkeit von (6) gegen Luft und Feuchtigkeit ist bemerkenswert gering. ^1H -NMR: $\delta_{\text{CH}_3\text{P}} = -1.65 \text{ ppm}$ (d, 3H), $J(\text{HCP}) = -11.9 \text{ Hz}$; $\delta_{\text{CH}_2\text{P}} = -0.93 \text{ ppm}$ (d, 2H), $J(\text{H}_2\text{CP}) = -12.3 \text{ Hz}$ ^[8]. ^{31}P -NMR: $\delta_{\text{P}} = -32.2 \text{ ppm}$ (s, ^1H -entkoppelt).

Eingegangen am 21. Februar 1973 [Z 806b]

[1] B. Armer u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 82, 120 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 101 (1970).

[2] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 101, 595 (1968).

[3] H. Schmidbaur, W. Buchner u. D. Scheutzow, Chem. Ber., im Druck; H. Schmidbaur u. W. Tronich, ibid. 101, 3556 (1968); siehe dazu auch K. Hildenbrand u. H. Dreeskamp, Z. Naturforsch., im Druck (persönliche Mitteilung). — Wir danken den Herren Dr. W. Buchner und C. P. Kneis für die NMR-Messungen.

[4] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967); N. E. Miller, Inorg. Chem. 4, 1458 (1965); J. Amer. Chem. Soc. 87, 390 (1965).

[5] ^1H -Entkoppelt, H_3PO_4 ext., in CH_2Cl_2 bei 30°C . ^1H -NMR (TMS ext.): $\delta_{\text{CH}_3\text{P}} = -1.77$ und -2.09 ppm (d, 9H), $J(\text{HCP}) = 10.5$ bzw. 12.5 Hz ; $\delta_{\text{CH}_3\text{Si}} = -0.42 \text{ ppm}$ (s, 18H).

[6] H. Schmidbaur, J. Adlikofler u. W. Buchner, Angew. Chem. 85, 448 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 5 (1973).

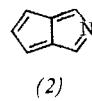
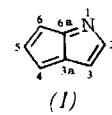
[7] Für alle hier genannten Substanzen liegen zufriedenstellende Analysewerte vor. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. H. Pelz für die Massenspektren.

[8] Auch diese Signale sind durch weitreichende Wechselwirkungen stärker aufgespalten.

Ein stabiles 2-Aza-pentalen^[**]

Von Klaus Hafner und Frank Schmidt^[*]

Nach der Synthese einfacher carbocyclischer Pentalene^[1] sind deren Aza-Analoga von besonderem Interesse, da ihre Eigenschaften in starkem Maße von der Stellung der Stickstoffatome abhängen dürften. 1- und 2-Aza-pentalen (1) bzw. (2) sowie Polyaza-pentalene mit C-Verknüpfung der beiden fünfgliedrigen Ringe sollten als 8π -Elektronen-



systeme nicht „aromatisch“ sein. Trotz mehrfacher Versuche konnten bisher keine derartigen bicyclischen Aza-pentalene dargestellt werden. Die thermische Unbeständigkeit des Benzo[b]- und des Benzo[f][1]-aza-pentalens verhinderte deren Reindarstellung^[2]. Einige bekannte Aza-pentalen-Anionen^[3] erlauben ebenso wie die „aromatischen“ 1,3a,4,6a-Tetraaza-pentalene^[4] und 3a,6a-Diaza-pentalene^[5] keine Rückschlüsse auf die Eigenschaften von (1) und (2). Beide Strukturen vereinigen in sich formal ein Pentafulven- und ein Aza-pentafulven-System. Diese Überlegung erlaubte es uns, ausgehend vom 6,6-Bis(dimethylamino)fulven (3)^[6], erstmals ein beständiges 2-Aza-pentalen zu synthetisieren.

(3) reagiert mit *N*-Äthoxycarbonyl-isocyanat in Acetonitril bei 20°C unter Bildung des 1-*N*-Äthoxycarbonyl-carbamoyl)-6,6-bis(dimethylamino)fulvens (4)^[7] [Ausbeute 22%; gelbliche Kristalle vom $F_p = 150$ – 151°C ; UV (Dioxan): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 258 (4.25), 335 (3.93), 369 nm (4.13); 60-MHz-NMR (CDCl_3): $\tau = 2.14$ (breit, NH); doppelte Dubletts zentriert bei 3.37 ($J = 3.5 \text{ Hz}$ u. $J = 2.0 \text{ Hz}$) und 3.77 ($J = 3.5 \text{ Hz}$ u. $J = 2.0 \text{ Hz}$, 2-H, 4-H), 3.96 (t, $J = 3.5 \text{ Hz}$, 3-H), 5.79 (q, CH₂), 6.96 (s, 2N(CH₃)₂), 8.71 (t, CH₃)] und 7 % des 1,2-Bis(*N*-äthoxycarbonyl-carbamoyl)-6,6-bis(dimethylamino)fulvens (5) (schwachgelbe Kristalle vom $F_p = 172$ – 174°C).

(4) unterliegt in siedendem Pyridin/H₂O (80 h) einer intramolekularen Cyclisierung unter Abspaltung von CO₂ und (CH₃)₂NH zum 3-Dimethylamino-2*H*-2-aza-pentalen-1-

[*] Prof. Dr. K. Hafner und Dr. F. Schmidt

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[**] Diese Arbeit wird von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.