

Tabelle 1. Halbstufenpotentiale der Reduktion von (1) und (2) (relativ zur Standard-Kalomelelektrode). Durch cyclische Voltammetrie wurde die Reversibilität aller Reduktionsprozesse bewiesen.

	$R + e^\ominus \rightleftharpoons R^\ominus$	$R^\ominus + e^\ominus \rightleftharpoons R^{2\ominus}$
(1)	-1.47 V	-1.79 V
(2)	-1.51 V	-1.72 V

mit Lithium oder Kalium genügend lang in Kontakt bringt. (3) und (4) sind sowohl als Lithium- als auch als Kaliumsalze (in Tetrahydrofuran) bei Raumtemperatur völlig stabil.

Die aromatische Natur der Dianionen (3) und (4) erschließt sich am eindeutigsten aus einem Vergleich ihrer  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit denen von (1) bzw. (2). Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, bewirkt der Übergang von (1) und (2) in (3) bzw. (4), daß die Resonanzen der Annulen-Protonen um 1–2 ppm nach tieferem Feld wandern, während komplementär hierzu die der Brücken-Protonen um nicht weniger als 10–12 ppm nach höherem Feld rücken. Diese Signalverschiebungen sind als Beweis für die Existenz eines diamagnetischen Ringstroms in (3) und (4) zu werten, zumal Verschiebungen gleicher Größenordnung und Richtung auch bei der Dianionenbildung aus nichtüberbrückten [4n]Annulenen<sup>[7]</sup> festgestellt werden. Daß bei (4), anders als beim zugehörigen [12]Annulen, die Resonanzen der Annulen-Protonen 3-H, 4-H bei höherer Feldstärke auftreten als die der Protonen 2-H, 5-H<sup>[8]</sup>, ist ebenfalls als eine Manifestation des Ringstromeffekts zu betrachten. Interessanterweise ist die im [12]Annulen (2) beobachtete auffallende Differenz in den chemischen Verschiebungen der Brücken-Protonen (4.7 ppm), die letztlich auf die Abbeugung des peripheren Annulen-Rings und einen daraus resultierenden unterschiedlichen mittleren Abstand dieser Protonen zum Ring zurückgeführt wurde<sup>[2]</sup>, im Dianion praktisch aufgehoben. In (4) sind demnach die Brücken-Protonen dem Ringstromeffekt in vergleichbarem Maße ausgesetzt, was nur mit der Annahme vereinbar erscheint, daß der Ring nunmehr stark eingegebnet ist<sup>[9]</sup>. Diese Auffassung wird darüber hinaus durch die bemerkenswerte Ähnlichkeit in den Resonanzverhältnissen von (3) und (4) gestützt. Außer den Änderungen in den chemischen Verschiebungen hat die Überführung von (1) und (2) in die Dianionen eine weitgehende Nivellierung der ursprünglich stark alternierenden vicinalen Kopplungs-constanten zur Folge. Da für die Dianionen eine schnelle  $\pi$ -Bindungsverschiebung aufgrund der Temperaturunabhängigkeit ihrer NMR-Spektren ausgeschlossen werden konnte, bedeutet dies, daß die C–C-Bindungen des Annulen-Rings eine Angleichung in den Bindungsordnungen erfahren haben<sup>[10]</sup>.

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ -Chemische Verschiebungen ( $\tau$ -Werte) und H,H-Kopplungskonstanten J (in Hz) von (1) und (2) und ihren Dianionen (3) bzw. (4). Die Spektren von (3) und (4) wurden in  $D_8$ -Tetrahydrofuran aufgenommen, wobei das Hochfeldsignal von Tetrahydrofuran ( $\tau = 8.29$ ) als Standard diente.

	$\tau$ 2-H	$\tau$ 6-H	$\tau$ 3-H	$\tau$ 5-H	$\tau$ 4-H	$\tau$ 13-H	$J_{2,3}$	$J_{5,6}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$
(1) bei -135 C	4.53	4.39	4.80	4.82	4.88	4.02	5.3	12.5	12.2	6.0
(1) bei +25 C		4.46		4.81	4.88	3.96		9.0		9.2
(3) bei -80 C		2.84		3.72	3.59	16.44		8.4		10.7
	$\tau_{2\text{-H}} = \tau_{5\text{-H}}$	$\tau_{3\text{-H}} = \tau_{4\text{-H}}$	$\tau_{7\text{-H}} = \tau_{12\text{-H}}$	$\tau$ 13-H <sub>a</sub>	$\tau$ 13-H <sub>b</sub>	$J_{2,3} = J_{4,5}$	$J_{3,4}$	$J_{2,13b}$		
(2) bei +25 C	4.27	3.83	$\approx 4.5$	7.71	3.00	5.5	10.8	1.26		
(4) bei -80 C	2.44	3.49		15.52	16.08	8.3	8.5			

Die aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Vergleich abgeleitete aromatische Struktur der Dianionen (3) und (4) ergibt sich auch aus  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen. Im Falle von (3) zeigt das  $^{13}\text{C}$ -

NMR-Spektrum für die Annulen-Protonen lediglich vier Signale<sup>[11]</sup>, woraus – wiederum in Verbindung mit der Temperaturabhängigkeit des Spektrums – auf eine  $C_{2v}$ -Molekülsymmetrie geschlossen werden darf.

Eingegangen am 28. Dezember 1973 [Z 975c]

- [1] E. Vogel, H. Königshofen, K. Müllen u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 229 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 3 (1974).
- [2] E. Vogel, M. Mann, Y. Sakata, K. Müllen u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 231 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 3 (1974).
- [3] T. J. Katz, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3784, 3785 (1960); J. F. M. Oth u. G. Schröder, J. Chem. Soc. B 1971, 904.
- [4] Noch unveröffentlicht.
- [5] J. F. M. Oth, H. Baumann, J.-M. Gilles u. G. Schröder, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3498 (1972).
- [6] H. M. McConnell u. D. B. Chesnut, J. Chem. Phys. 28, 107 (1958).
- [7] Als Pendant zu den Brücken-Protonen sind hierbei, sofern vorhanden, die inneren Annulen-Protonen zu betrachten.
- [8] Dies entspricht den Resonanzverhältnissen im 1,6-Methano-[10]annulen; H. Günther, Z. Naturforsch. 20b, 948 (1965).
- [9] Die mit beträchtlicher Spannung verbundene Einebnung des peripheren Ringes weist auf eine hohe Resonanzstabilisierung in (4) hin.
- [10] H. Günther u. H. H. Hinrichs, Tetrahedron Lett. 1966, 787.
- [11] Beim Übergang von (1) zu (3) verschiebt sich die Resonanz des Brücken-Kohlenstoffatoms um annähernd den gleichen Betrag nach höherem Feld wie diejenige der Brücken-Protonen (10.5 ppm für C-13; 12.5 ppm für 13-H). Das Verbindungspaar (1) und (3) ist daher von Interesse im Zusammenhang mit der Frage, ob Ringstromeffekte für die  $^{13}\text{C}$ -kernmagnetische Resonanz Bedeutung besitzen; siehe hierzu H. Günther, H. Schmidkler, H. Königshofen, K. Recker u. E. Vogel, Angew. Chem. 85, 261 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 243 (1973); A. V. Kemp-Jones, A. J. Jones, M. Sakai, C. P. Beaman u. S. Masamune, Can. J. Chem. 51, 767 (1973).

### Hexakis(trifluorophosphoran)vanadiumhydrid<sup>[1]</sup>

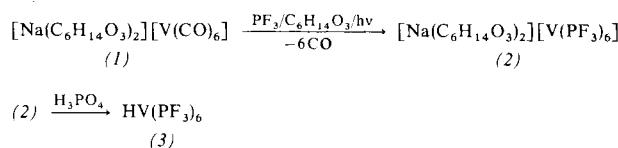
Von Thomas Kruck und Hans-Ulrich Hempel<sup>[\*]</sup>

Obwohl Trifluorophosphoranmetallhydride sich gegenüber den konstitutionell und wohl auch strukturchemisch vergleichbaren Carbonylmetallhydriden durch beträchtlich erhöhte thermische Stabilität auszeichnen, konnten entsprechende Derivate bisher nur von Metallen der VII. und VIII. Nebengruppe (Typ  $\text{HM}(\text{PF}_3)_5$ : M = Mn, Re; Typ  $\text{H}_n\text{M}(\text{PF}_3)_4$ : M = Fe, Ru, Os mit  $n=2$ ; M = Co, Rh, Ir mit  $n=1$ ) erhalten werden<sup>[2]</sup>. Die Stabilisierung von Übergangsmetall–H-Bindungen durch den  $\text{PF}_3$ -Liganden ließ allerdings früh vermuten, daß im Hydrido-Komplex (3) erstmals eine Vanadiumverbindung  $\text{HVL}_6$  der echten Koordinationszahl 7 zugänglich und in Substanz beständig sein sollte. Der nunmehr gelungenen Synthese liegt ein totaler  $\text{CO}/\text{PF}_3$ -Austausch an einem Carbonylmetallat(-I) zugrunde. Bereits dieser präparative Befund erscheint bemer-

[\*] Prof. Dr. Th. Kruck und Dipl.-Chem. H.-U. Hempel  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
5 Köln 41, Haedenkampstraße 2

kenswert, da eine Totalsubstitution von CO- durch PF<sub>3</sub>-Liganden bisher nur an Carbonylmetall(0)-Komplexen erreicht worden ist.

UV-Bestrahlung einer mit Trifluorophosphoran gesättigten Lösung von Bis(diglyme)natrium-hexacarbonylvanadat(-I) (1)<sup>[3]</sup> in Di(2-methoxyäthyl)äther (Diglyme) erzeugt nahezu quantitativ das zu Cr(PF<sub>3</sub>)<sub>6</sub> isoelektronische und ebenfalls oktaedrisch konfigurierte Hexakis(trifluorophosphoran)vanadat(-I) als farbloses Bis(diglyme)natrium-Salz (2).



Die Zusammensetzung von (2) wurde durch Elementaranalyse<sup>[4]</sup> sowie durch das IR-Spektrum gesichert [ $\nu_{\text{P-F}}$  (cm<sup>-1</sup>) in KBr: 867 st, 833 sst, 778 st].

Der Hydrido-Komplex (3) läßt sich mit fast 70proz. Ausbeute aus (2) durch Einwirkung von 98proz. Phosphorsäure und anschließende Sublimation bei 60°C/10<sup>-2</sup> Torr darstellen und isolieren. Bei erneuter Sublimation über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> erhält man (3) als hellgelbe Kristalle, die sich unter Stickstoff im geschlossenen Rohr erst oberhalb 135°C zersetzen. Die Verbindung ist wenig löslich in gesättigten Kohlenwasserstoffen und reagiert infolge ihres stark sauren Charakters mit Sauerstoff- und Stickstoffhaltigen Donor-Solventien unter spontaner Bildung von Onium-Salzen.

Das IR-Spektrum von gasförmigem (3) zeigt im  $\nu_{\text{P-F}}$ -Bereich zwei Banden bei 911 sst und 846 st cm<sup>-1</sup> und ist somit nahezu identisch mit dem von Hexakis(trifluorophosphoran)-chrom(0) [ $\nu_{\text{P-F}}$  (gas): 916 sst, 851 st cm<sup>-1</sup>]. Dies deutet darauf hin, daß das Hexakis(trifluorophosphoran)-vanadiumhydrid eine Struktur besitzt, die nur unwesentlich vom regulären Oktaeder abweichen kann.

Weitere Beweise für das Vorliegen eines echten komplexen Metallhydrids liefern die folgenden Befunde:

1. Die Substanz ist diamagnetisch<sup>[4]</sup> mit  $\chi_m = -236 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.
2. Das Massenspektrum<sup>[4]</sup> (20 eV) zeigt das Molekül-Ion bei m/e = 580 sowie Fragmente, die sich durch sukzessive PF<sub>3</sub>-Abspaltung von den Ionen HV(PF<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>+</sup> (m/e = 492) und V(PF<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>+</sup> (m/e = 491) herleiten. Auffällig ist das Ausbleiben von V(PF<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>+</sup> (m/e = 579).
3. Das <sup>1</sup>H-Fourier-NMR-Spektrum<sup>[4]</sup> einer Lösung von (3) in Ni(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> enthält ein Multiplett von fünf Linien, zentriert um 18.4 τ; die restlichen zwei der theoretisch zu erwartenden sieben Linien werden offenbar wegen der geringen Löslichkeit von (3) nicht mehr angezeigt.

Neben HV(CO)<sub>3</sub>( $\pi$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>[5]</sup> liegt nun im HV(PF<sub>3</sub>)<sub>6</sub> ein weiterer definierter Hydrido-Komplex des Vanadiums vor. Ob sich das hier angegebene Syntheseverfahren zur Darstellung der möglicherweise ebenfalls existenzfähigen Hexakis(trifluorophosphoran)metallhydride der höheren Homologen des Vanadiums eignet, wird noch untersucht.

#### Arbeitsvorschrift:

Alle Operationen unter Stickstoff, Lösungsmittel in üblicher Weise gereinigt und N<sub>2</sub>-gesättigt.

#### Bis(diglyme)natrium-hexakis(trifluorophosphoran)vanadat(-I) (2)

Die Lösung von 7.00 g (13.7 mmol) (1) in 150 ml Diglyme wird in einer Bestrahlungsapparatur (Duran 50) mit Innenkühlung und äußerem Vakuummantel auf -45°C abgekühlt und

mit PF<sub>3</sub> gesättigt. Unter intensivem Rühren wird mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Q 600 Hanau) 24 h von außen bestrahlt, bis keine CO-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Dabei muß die Lösung mehrmals mit PF<sub>3</sub> nachgesättigt werden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der Rückstand zweimal mit Petroläther gewaschen. Das Produkt ist so für die Synthese von (3) genügend rein. Analysenreine Proben erhält man durch Umfällen aus Diglyme mit Petroläther. Ausbeute: 11.64 g (98 %).

#### Hexakis(trifluorophosphoran)vanadiumhydrid (3)

5.00 g (5.7 mmol) (2) werden mit 50 g (510 mmol) kristalliner Orthophosphorsäure in einem Kolben mit über Schliff angesetzter Kühlzelle auf 60°C erhitzt. Der hierbei gebildete Hydrido-Komplex wird direkt im Hochvakuum in die auf -196°C gekühlte Falle abgezogen und zur Entfernung von Feuchtigkeitsresten nochmals über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> bei 50°C/10<sup>-2</sup> Torr sublimiert. Ausbeute 2.26 g (68 %) reines (3).

Ein eingegangen am 23. Oktober 1973 [Z 957]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] 46. Mitteilung über Trifluorophosphoranmetall-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 45. Mitteilung: Th. Kruck, H. Jung, M. Höfler u. H. Blume, Chem. Ber., im Druck.

[2] Th. Kruck, Angew. Chem. 79, 27 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 53 (1967).

[3] R. P. M. Werner u. H. E. Podall, Chem. Ind. (London) 1961, 144.

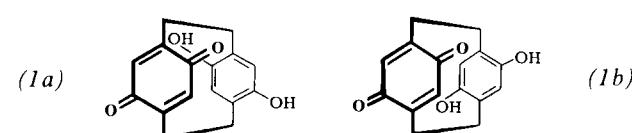
[4] Wir danken Herrn Dr. G. Sylvester und Frau C. Breitkopf für die magnetischen Messungen, Herrn Dipl.-Chem. W. Molls für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Prof. Dr. H. Günther und Herrn Dipl.-Chem. H. Schmickler für die Aufnahme der NMR-Spektren sowie der BASF, Ludwigshafen, für die CH-Analysen.

[5] A. Davison u. D. L. Reger, J. Organometal. Chem. 23, 491 (1970).

#### Das pseudogeminale „Chinhydrone“ der [2.2]Paracyclophan-Reihe<sup>[1]</sup>

Von Walter Rebafka und Heinz A. Staab<sup>[\*]</sup>

Zur Untersuchung intramolekularer Donor-Acceptor-Wechselwirkungen war der Vergleich der beiden stereoisomeren „Chinhydrone“ (1a) und (1b) der [2.2]Paracyclophan-Reihe<sup>[2]</sup> interessant, denn in (1a) und (1b) sind – bei jeweils gleicher Gesamt-Elektronenaffinität des Acceptors und gleicher Gesamt-Ionisierungsenergie des Donors – die räumlichen Voraussetzungen für die  $\pi$ -Orbital-Überlappung sowie die Differenz der Ladungsdichten an den einander gegenüberliegenden C-Atomen von Donor und Acceptor charakteristisch verschieden, so daß eine Auskunft über die Bedeutung geometrischer Faktoren und lokaler Beiträge bei Donor-Acceptor-Wechselwirkungen erwartet werden konnte.



Über Synthese und Eigenschaften der „pseudoortho“-Verbindung (1a) haben wir kürzlich berichtet<sup>[1]</sup>. Das „pseudogemrale“ (1b) konnte auf analogem Wege nicht erhalten werden, da die Ringverengung beider diastereomerer 5,8,14,17-Tetra-

[\*] Dipl.-Chem. W. Rebafka und Prof. Dr. H. A. Staab  
Institut für Organische Chemie der Universität  
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7