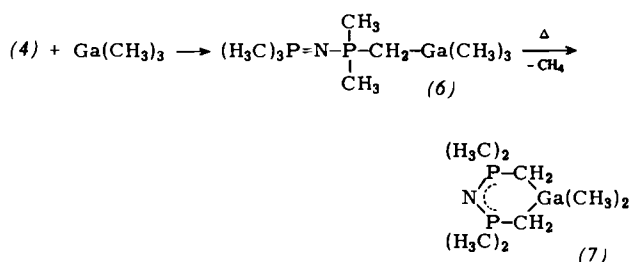
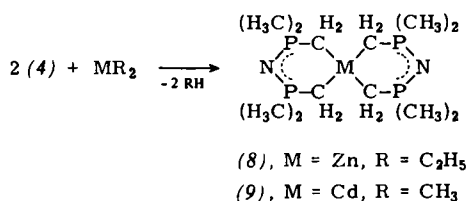


X = Cl, Br, I, etc.

(4) ist wie andere Ylide^[7] ein ausgezeichneter Komplexbildner für zahlreiche metallische Zentren, mit dem sich σ -gebundene Organometall-Verbindungen aufbauen lassen. So liefert z. B. die Umsetzung mit Trimethylgallium zunächst wie die entsprechende Reaktion mit (2)^[9] ein 1:1-Addukt (6), Fp = 25–27°C^[8]. Im Gegensatz zu $(\text{CH}_3)_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, das unersetzt destillierbar ist^[9], spaltet (6) beim Erhitzen Methan ab und ergibt das Chelat (7), Fp = 68–69°C^[8].



Bei der Reaktion von (4) mit Diethylzink oder Dimethylcadmium (Molverhältnis 2:1) ist keine entsprechende Vorstufe faßbar, sondern es entstehen sofort die Chelate (8) bzw. (9) (Fp = 75–77 bzw. 86–88°C^[8]).



(4) läßt demnach Analogien zum Acetylaceton und zum isoelektronischen Bis(trimethylphosphoranylidene)methan^[10] erkennen.

Pentamethyl(methylen)di- λ^5 -phosphazen (4)

68 g (0.40 mol) (1) (oder das Chlorid) werden in eine Suspension von 22 g (0.56 mol) NaNH₂ in 750 ml THF eingetragen. Nach 35 h Rühren unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei 25°C wird filtriert und im Vakuum fraktioniert; man erhält nach einem Vorlauf von (2) 22.4 g (4) (68%), Kp = 148–150°C/30 Torr, Fp = 14°C. ¹H-NMR (in [D₈]-Toluol bei –60°C, TMS ext.): δ = 1.19 (d, 9H, J(HCP) = 13.4 Hz), 1.37 (d, 6H, J(HCP) = 13.0 Hz), 0.10 (d, 2H, J(HCP) = 6.5 Hz). Bei ³¹P-Experimenten werden drei Singulets (9:6:2) erhalten. Bei +80°C kollabieren alle Signale zu einem einzigen breiten Singulett. ¹³C-NMR (wie oben bei –20°C, {¹H}): δ = 18.0 (dd, 3C, J(CP) = 69.1, J(CPNP) \approx 2.9 Hz), 24.2 (dd, 2C, J(CP) = 72.8, J(CPNP) \approx 5.1 Hz), 10.0 (dd, 1C, J(CP) = 89.7, J(CPNC) \approx 2.9 Hz). Bei erhöhter Temperatur treten Signalverbreiterung und -kollaps ein. ³¹P-NMR (wie oben bei –80°C gegen H₃PO₄ ext., {¹H}): $\delta_{\text{P}1}$ = 15.5 (d, J(PNP) = 8.0 Hz), $\delta_{\text{P}2}$ = 21.1 (d). Beim Erwärmen tritt Signalverbreiterung ein.

Eingegangen am 11. Februar 1976 [Z 487a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] R. Köster, M. A. Grassberger u. D. Simić, Justus Liebigs Ann. Chem. 734, 211 (1970).
[2] H. Schmidbaur u. G. Jonas, Chem. Ber. 101, 1271 (1968).
[3] R. Nast u. K. Käß, Justus Liebigs Ann. Chem. 706, 75 (1967); S. C. Avancino, W. L. Jolly, M. S. Lazarus, W. B. Perry, R. R. Rietz u. T. F. Schaaf, Inorg. Chem. 14, 1595 (1975).
[4] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 101, 605 (1968); H. Schmidbaur, W. Buchner u. D. Scheutzwow, ibid. 106, 1251 (1973).

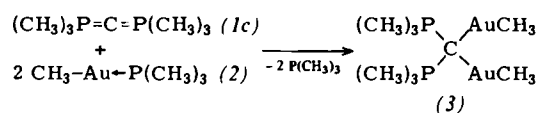
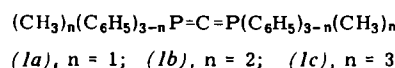
- [5] R. Hoffmann, D. B. Boyd u. S. Z. Goldberg, J. Am. Chem. Soc. 92, 3929 (1970).
[6] H. Schmidbaur u. H. Stühler, Z. Anorg. Allg. Chem. 405, 202 (1974).
[7] H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975).
[8] Zusammensetzung und Struktur sind durch Elementaranalysen sowie ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren gesichert. H. Schmidbaur u. H.-J. Füller, noch unveröffentlicht.
[9] H. Schmidbaur, H.-J. Füller u. F. H. Köhler, J. Organomet. Chem. 99, 353 (1975).
[10] H. Schmidbaur u. O. Gasser, J. Am. Chem. Soc. 97, 6281 (1975); Angew. Chem. 88, 542 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 8 (1976).
[11] Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. F. H. Köhler und Frl. G. Freitag für diese Spektren.

Die ambidenten Ligandeigenschaften des Bis(trimethylphosphoranylidene)methans

Von Hubert Schmidbaur und Oswald Gasser^[*]

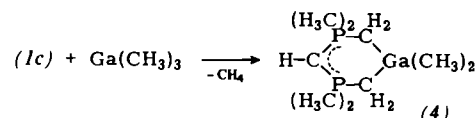
Über zehn Jahre nach der erstmaligen Synthese eines „Carbodiphosphorans“ R₃P=C=PR₃ (mit R = C₆H₅) durch Ramirez et al.^[1] gelang vor kurzem die Darstellung partiell [(1a), (1b)]^[2] oder voll methylierter Analoga [(1c)]^[3]. Das Studium der Ligandeigenschaften^[4] dieser Doppel-ylide zeigte, daß sich die methylierten Verbindungen im Gegensatz zum ausschließlich phenylierten Grundkörper ambident verhalten und somit neuartige Chelatbildner sind.

(1c) reagiert mit zwei Äquivalenten Methyl(trimethylphosphan)gold (2)^[5] unter Freisetzung von zwei Äquivalenten des Phosphans zu einem 1:2-Komplex, dem nach analytischen und spektroskopischen Daten die Struktur (3) zuzuordnen ist.

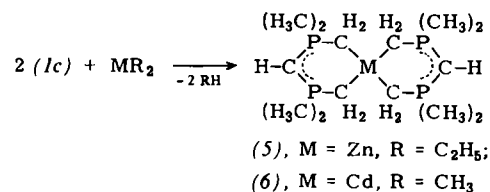


Das farblose, luftempfindliche, thermisch bis 80°C stabile und in organischen Lösungsmitteln lösliche Produkt (3) ist ein weiteres Beispiel für Moleküle mit zwei Goldatomen an einem tetraedrisch koordinierten C-Atom^[6].

Bei 1:1-Umsetzungen von (1c) mit Trimethylgallium wird dagegen schon kurz oberhalb Raumtemperatur rasch Methan entwickelt, und es entsteht das Chelat (4).



Aus Diethylzink oder Dimethylcadmium schließlich werden mit (1c), ebenfalls unter Alkanabspaltung, die Chelate (5) und (6) erhalten.

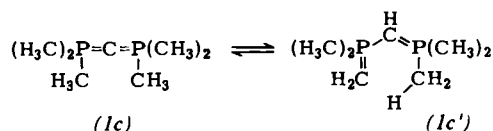


(4), (5) und (6) (Fp = 41, 85 bzw. 84°C) sind farblose, in organischen Lösungsmitteln gut lösliche und im Vakuum

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. O. Gasser
Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, 8000 München 2

destillierbare Substanzen, deren Massenspektren das Molekülion M^+ als intensive Signalgruppe aufweisen.

Es ist offensichtlich, daß die Chelate (4), (5) und (6) aus der prototropen Form (1c') von (1c) entstehen.



Dieses ambidente Verhalten erinnert an die entsprechenden isomeren Formen von Acetylaceton, von denen ebenfalls jeweils Metall-Derivate beschrieben worden sind^[7]. Die Chemie der rein aryl-substituierten Carbodiphosphorane^[8] wird durch die Einführung der Methylgruppen erheblich ausgeweitet, und das schon bisher den Ylid-Komplexen entgegengebrachte Interesse^[4] sollte sich noch verstärken, zumal Ansätze zur praktischen Verwendung vorhanden sind^[9].

Bis(methylgold)-bis(trimethylphosphonio)methandiid (3)

Zu einer Lösung von 1.02 g (3.54 mmol) (2) in 10 ml Ether werden bei -60°C unter Schutzgas 290 mg (1.77 mmol) (1c), gelöst in 5 ml Ether, unter Rühren langsam zugetropft. Anschließend läßt man 1 h bei 20°C rühren, filtriert, wäscht den Niederschlag mit *n*-Pentan und trocknet ihn im Vakuum; Ausbeute fast quantitativ. $^1\text{H-NMR}$ (in CH_2Cl_2 , TMS ext.): $\delta(\text{CH}_3\text{Au})=0.55$ (t, 6H, $J(\text{HCAuCP})=1.2$ Hz), $\delta(\text{CH}_3\text{P})=2.34$ ($A_9\text{XX}'A'_9$, 18H, $N=12.2$). $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$: s, 6H; s, 18H.

Chelate (4), (5) und (6)

950 mg (5.8 mmol) (1c) werden in 10 ml Benzol vorgelegt und bei 20°C mit Lösungen von 1.1 g (5.8 mmol) $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 360 mg (2.9 mmol) $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ oder 400 mg (2.9 mmol) $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ in 10 ml Benzol versetzt. Dann wird bis zur Beendigung der Gasentwicklung (GLC: CH_4 oder

$^{31}\text{P-NMR}$ -Daten vor. Beispiel (6): $^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6 , TMS ext.): $\delta=1.1$ (d, 24H, $A_6\text{XX}'A'_6$, $N=10.9$), -0.1 (d, 8H, $A_2\text{X-X}'A'_2$, $N=12.0$, $^2J(\text{CdCH})=34.5$ Hz), -0.25 (m, 2H). $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C-NMR}$ (in C_6D_6 , C_6D_6 int. umgerechnet auf TMS): $\delta=23.8$ (m, 8C, $A\text{XX}'$, $N=61.0$), 2.6 (m, 4C, $A\text{XX}'$, $N=48.8$), 6.8 (t, 2C, $^1J(\text{CH-P})=119.6$ Hz). $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P-NMR}$ (in C_6H_6 , H_3PO_4 ext.): $\delta=13.2$ (s, $^2J(\text{CdCP})=48.0$ Hz).

Eingegangen am 12. April 1976 [Z 487b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen u. N. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. 83, 3539 (1961); F. Ramirez, J. F. Pilot, N. B. Desai, C. P. Smith, B. Hansen u. N. McKelvie, ibid. 89, 6273 (1967).
- [2] M. S. Hussain u. H. Schmidbaur, Z. Naturforsch., im Druck.
- [3] H. Schmidbaur u. O. Gasser, J. Am. Chem. Soc. 97, 6281 (1975).
- [4] H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975).
- [5] H. Schmidbaur u. A. Shiotani, Chem. Ber. 104, 2821 (1971).
- [6] A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, K. J. Grandberg, D. A. Lemenovskii, T. V. Baukova u. O. B. Afanossova, J. Organomet. Chem. 65, 131 (1974).
- [7] B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr u. H. Musso, Angew. Chem. 83, 239 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 225 (1971).
- [8] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer u. W. D. Korte, J. Am. Chem. Soc. 96, 2847 (1974).
- [9] A. Mendel, US-Pat. 2998416 (1961); R. Bauer, H. Chung, K. W. Barnett, P. W. Glockner u. W. Keim, US-Pat. 3686159 (1972).

π -Komplexe von λ^5 -Phosphorinen mit Tricarbonylchrom-, -molybdän oder -wolfram

Von Manfred Lückoff und Karl Dimroth^[*]

Professor Erich Hückel zum 80. Geburtstag gewidmet

λ^5 -Phosphorine (1) mit Heteroatomen oder mit über Heteroatome (O, N, S) gebundenen organischen Resten X am

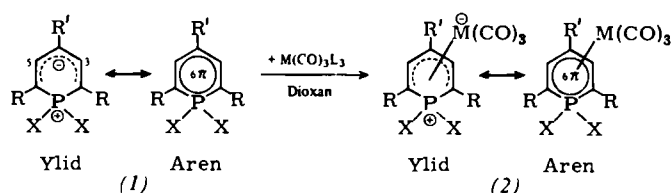


Tabelle 1. Dargestellte Komplexe (2).

Verb.	X	R	R'	M	Fp (Zers.) [$^\circ\text{C}$] (Ausb. [$^\circ$]) [a]	$^1\text{H-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$ und $^{19}\text{F-NMR}$ [ppm]; IR [cm^{-1}] [b]
(2a)	OCH_3	C_6H_5	C_6H_5	Cr	193–196 (52)	6.35 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}}=28$ Hz); 3.75 (3H, d, $^3J_{\text{P-H}}=9$ Hz); 3.6 (3H, d, $^3J_{\text{P-H}}=14$ Hz); ^{31}P : $\delta=-37.79$; IR: 1935, 1870, 1830
(2b)	OCH_3	C_6H_5	C_6H_5	Mo	197–203 (6)	6.72 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}}=26.3$ Hz); 3.78 (3H, d, $^3J_{\text{P-H}}=9.5$ Hz); 3.75 (3H, d, $^3J_{\text{P-H}}=13.5$ Hz); IR: 1950, 1885, 1845
(2c)	OCH_3	C_6H_5	C_6H_5	W	ab 213 (7)	6.5 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}}=23.2$ Hz); 3.85 (3H, d, $^3J_{\text{P-H}}=14.8$ Hz); 3.74 (3H, d, $^3J_{\text{P-H}}=12.3$ Hz); IR: 1935, 1865, 1825
(2d)	OCH_3	C_6H_5	CH_3	Cr	190–193 (61)	6.03 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}}=28$ Hz); 3.68 (3H, d, $^3J_{\text{P-H}}=10$ Hz); 3.57 (3H, d, $^3J_{\text{P-H}}=14$ Hz); 2.3 (3H, d, $^3J_{\text{P-H}}=2$ Hz); ^{31}P : $\delta=-34.41$; IR: 1930, 1850, 1810
(2e)	OCH_3	C_6H_5	$\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	Cr	192–195 (60)	6.12 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}}=28$ Hz); 3.95 (2H, s); 3.76 (3H, d, $^3J_{\text{P-H}}=11$ Hz); 3.52 (3H, d, $^3J_{\text{P-H}}=14$ Hz); ^{31}P : $\delta=-35.08$; IR: 1945, 1870, 1840
(2f)	OCH_3	C_6H_5	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Cr	185–189 (58)	6.2 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}}=28$ Hz); 3.77 (3H, d, $^3J_{\text{P-H}}=11$ Hz); 3.64 (3H, d, $^3J_{\text{P-H}}=14$ Hz); 1.46 (9H, s); ^{31}P : $\delta=-35.29$; IR: 1915, 1840, 1825
(2g)	OCH_3	C_6H_5	Phthalimido	Cr	150–155 (55)	6.28 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}}=27$ Hz); 3.76 (3H, d, $^3J_{\text{P-H}}=10$ Hz); 3.70 (3H, d, $^3J_{\text{P-H}}=14$ Hz); ^{31}P : $\delta=-32.26$; IR: 1960, 1890, 1870, 1735
(2h)	F	C_6H_5	C_6H_5	Cr	152–156 (53)	6.92 (2H, oct, $^3J_{\text{P-H}}=35$ Hz, $^4J_{\text{F-H}}=6$ Hz und 2 Hz); ^{31}P : $\delta=-35.65$ ($^1J_{\text{P-F}}=1352$ und 954 Hz); ^{19}F : $\delta=-2.93$ und -107.96 ($^1J_{\text{P-F}}=1344$ und 954 Hz); IR: 1985, 1925, 1890
(2i)	F	C_6H_5	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Cr	123–125 (45)	6.48 (2H, oct, $^3J_{\text{P-H}}=36$ Hz, $^4J_{\text{F-H}}=6$ Hz und 2 Hz); 1.52 (9H, s); ^{31}P : $\delta=-35.46$ ($^1J_{\text{P-F}}=1346$ und 954 Hz); ^{19}F : $\delta=-2.32$ und -109.2 ($^1J_{\text{P-F}}=1346$ und 955 Hz); IR: 1960, 1885, 1860

[a] Die Ausbeuten beziehen sich auf die isolierten reinen Verbindungen und sind nicht optimiert.

[b] Alle Spektren in $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$ gegen TMS ($^1\text{H-NMR}$), 85proz. H_3PO_4 ($^{31}\text{P-NMR}$) oder CFCl_3 ($^{19}\text{F-NMR}$). Nur bei den $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren bedeuten negative Werte, daß die Absorptionssignale bei niedrigerem Feld als der Standard liegen. Bei den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden die Absorptionssignale für die aromatischen Protonen nicht in die Tabelle aufgenommen. IR in KBr oder in Cyclohexan.

C_2H_6) unter Rückfluß erhitzt und nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert; Ausbeuten jeweils ca. 80%. Von allen drei Komplexen liegen vollständige ^1H -, ^{13}C - und

[*] Dipl.-Chem. M. Lückoff und Prof. Dr. K. Dimroth
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, 3550 Marburg