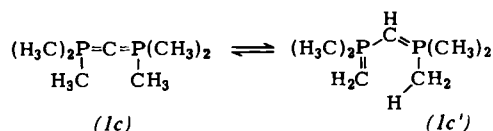


destillierbare Substanzen, deren Massenspektren das Molekülion M^+ als intensive Signalgruppe aufweisen.

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

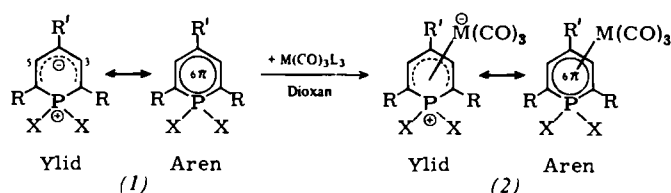


Tabelle 1. Dargestellte Komplexe (2).

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

P-Atom und aliphatischen oder aromatischen Resten R und R' an den Ringatomen C-2, C-6 und C-4 sind in ihrem chemischen^[1] und ihrem physikalischen^[2] Verhalten besser mit elektronenreichen 6 π -delokalisierten Arenen als mit 6 π -delokalisierten Yliden vergleichbar. Wir haben jetzt die ersten π -Komplexe (2) solcher λ^5 -Phosphorine mit Tricarbonylchrom, -molybdän oder -wolfram synthetisiert (Tabelle 1).

Alle neuen Komplexverbindungen, die durch Erhitzen von (1) mit $M(CO)_6$ oder $M(CO)_3(CH_3CN)_3$ in Dioxan oder Benzol als an der Luft beständige orangerote bis gelbe Kristalle erhalten werden, liefern korrekte Elementaranalysen. In den Massenspektren liegen die M^+ -Massenlinien selten über 15 %; man beobachtet CO- und $M(CO)_3$ -Abspaltungen.

Die 1H -NMR-Spektren beweisen durch die Hochfeldverschiebung der Protonen an C-3 und C-5 in jedem Fall, daß das zentrale λ^5 -Phosphorin und nicht einer der peripheren Phenylreste der π -Donor ist. Durch die Komplexbildung zu (2) gelangen die äquivalenten Gruppen X von (1) (OCH_3 oder F) in verschiedene chemische Umgebungen. Die chemische Verschiebung des ^{31}P erfährt durch die Komplexbildung nur eine relative geringe Hochfeldverschiebung^[3,4]. Die Carbonylgruppen am Metallatom geben sich durch ihre IR-Banden sowohl in Cyclohexan-Lösung als auch in KBr zu erkennen (siehe Tabelle 1).

Aus der Röntgen-Strukturanalyse^[5] von (2a) und (2i) ergibt sich, daß der λ^5 -Phosphorinring bei der Komplexbildung eben bleibt. Der P—Cr-Abstand ist in (2a) relativ groß. Er wird beim Austausch der OCH_3 -Gruppen am Phosphor gegen F-Atome und des Phenylrestes an C-4 gegen die *tert*-Butylgruppe [Verbindung (2i)] signifikant kleiner. Das hat sterische und elektronische Gründe, denn auch die Abstände P—(C-2)=P—(C-6) sind in (2i) kleiner als in (2a). Eine Röntgen-Strukturanalyse eines typischen Tricarbonylchrom-Ylid-Komplexes^[6] liegt bisher nicht vor. Daher ist auch für die λ^5 -Phosphorin-carbonylmittel-Komplexe (2) eine Entschlei-

CAS-Registry-Nummern:

(2a): 59821-84-0 / (2b): 59821-86-2 / (2c): 59821-87-3 / (2d): 59821-88-4 / (2e): 59821-89-5 / (2f): 59821-90-8 / (2g): 59821-91-9 / (2h): 59821-92-0 / (2i): 59821-85-1.

[1] K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 38, 1 (1973).

[2] W. Schäfer, A. Schweig, K. Dimroth u. H. Kanter, J. Am. Chem. Soc., im Druck.

[3] J. Deberitz, Diplomarbeit, Universität Marburg 1969; H. Nöth u. H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 106, 2227 (1973).

[4] J. Deberitz u. H. Nöth, Chem. Ber. 103, 2541 (1970); H. Vahrenkamp u. H. Nöth, ibid. 105, 1148 (1972).

[5] T. Debaerdemaeker, Angew. Chem. 88, 544 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 8 (1976).

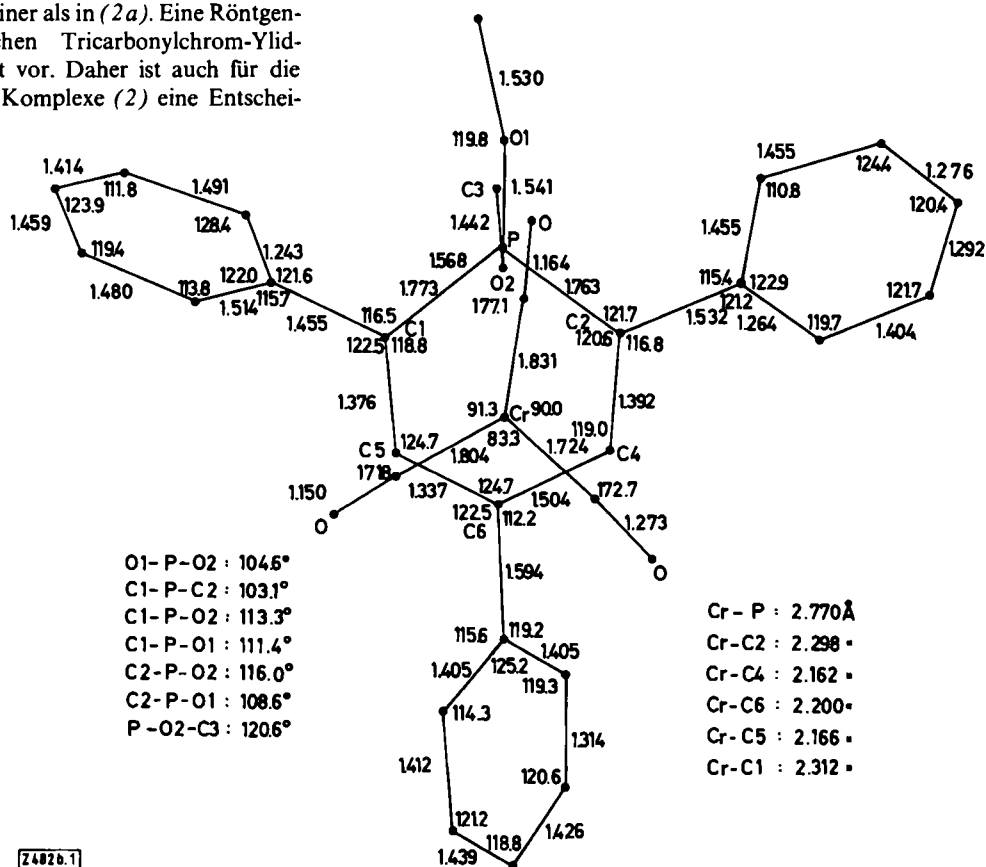
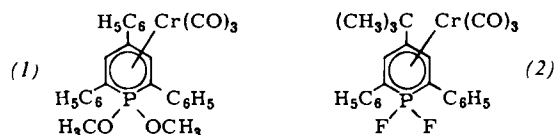
[6] J. C. Kotz u. D. G. Pedrotty, J. Organometal. Chem. 22, 434 (1970).

Röntgen-Strukturanalyse von zwei π -Komplexen von λ^5 -Phosphorinen mit Tricarbonylchrom

Von Tony Debaerdemaeker[*]

Professor Erich Hückel zum 80. Geburtstag gewidmet

Wir haben Röntgen-Strukturanalysen der Tricarbonylchrom-Komplexe von 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (1)^[1] und von 4-*tert*-Butyl-1,1-difluor-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin (2)^[1] durchgeführt.



[Z 482b.1]

Abb. 1. Röntgen-Strukturanalyse von (1).

dung darüber, ob und wie weit die Ylid- neben der Arenform am Grundzustand beteiligt ist, noch nicht möglich.

Eingegangen am 5. Mai 1976,
in veränderter Form am 19. Mai 1976 [Z 482a]

[*] Dr. T. Debaerdemaeker

Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg
neue Anschrift: Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität
Oberer Eselsberg, 7900 Ulm