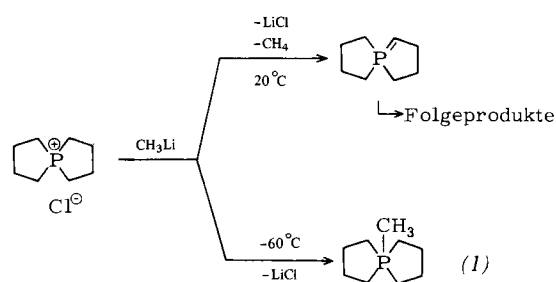


5-Methyl-5 λ^5 -phosphaspiro[4.4]nonan, das bisher einfachste Pentaalkylphosphoran^[**]

Von Hubert Schmidbaur, Peter Holl und Frank H. Köhler^[*]

Während es für die Existenz des unsubstituierten Phosphorans PH₅ noch immer keinerlei Anzeichen gibt, nähern sich die Forschungsarbeiten doch schrittweise den einfachsten Pentaorganophosphoransystemen PR₅^[1]. Nachdem die Darstellung des Pentamethylarsorans^[2] und seines Alkoxyderivats^[3] gelungen war, hatten wir bei der Suche nach monocyclischen Phosphoranen keinen Erfolg, wenngleich auch hier Alkoxyverbindungen zugänglich waren^[4].

Durch Wahl besonderer Reaktionsbedingungen konnte jetzt jedoch bei der Umsetzung von 5 λ^5 -Phosphoniaspiro[4.4]nonan-chlorid^[5] mit Methyllithium die sonst unausweichliche Ylidbildung^[6] unterdrückt und die Methylierung des Phosphoratoms zur Pentaalkylverbindung (1) erzwungen werden:



(1) ist eine farblose, unzersetzt destillierbare und wenig luftempfindliche Flüssigkeit, die in geringer Konzentration einen blütenartigen Duft verbreitet. Die Molekülmasse wurde massenspektrometrisch bestätigt, wobei neben dem Molekülion die Fragmentierung zu *P*-Methylphospholan auffällt. Die Pentakoordination des Phosphors wird durch die starke ³¹P-NMR-Verschiebung zu hohem Feld ($\delta = -91.7$) belegt. Wegen des komplizierten ¹H-NMR-Spektrums, das auch in der ³¹P-Version kaum vereinfacht wird, kommt dem ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum besondere Bedeutung zu: Es zeigt bei Raumtemperatur neben dem Dublett der CH₃-Gruppe ein Dublett der vier α -CH₂- und ein Dublett der β -CH₂-Gruppen. „Off-resonance“-Experimente sichern die Zuordnung durch zusätzliche q,t,t-Aufspaltung.

Für (1) ist wegen der Winkelpräferenz der beiden Phosphoraneinheiten keine ideale trigonal-bipyramidale oder quadratisch-pyramidale Molekülgeometrie zu erwarten. Strukturuntersuchungen an verwandten spirocyclischen Oxaphosphoranen zeigen fast ausnahmslos erhebliche Abweichungen von diesen Standardgeometrien^[7]. Es verwundert daher nicht, daß Tieftemperatur-¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von (1) selbst bei -105°C noch keine Aufspaltung der CH₂-Signale, z. B. nach Maßgabe einer Verteilung auf äquatoriale oder axiale Positionen, erkennen lassen. Eine Entscheidung darüber, ob die somit zumindest wahrscheinlicher gemachte quadratisch-planare Struktur zutrifft oder extrem geringe Aktivierungsenergien der polytopen Umlagerung gegeben sind, muß der in Angriff genommenen Strukturbestimmung durch Elektronenbeugung vorbehalten bleiben.

Arbeitsvorschrift

Nach ^[5] wird 5 λ^5 -Phosphoniaspiro[4.4]nonan-iodid hergestellt und in das Chlorid umgewandelt [¹³C{¹H}-NMR

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. P. Holl, Univ.-Doz. Dr. F. H. Köhler
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

(CD₂Cl₂, auf TMS umgerechnet, 305 K): $\delta\text{CH}_2(\alpha)$ 22.6, d, J(PC) 46.4 Hz; $\delta\text{CH}_2(\beta)$ 25.4, d, J(PCC) 7.3^[8]. – Zur Suspension von 1.45 g des Chlorids (8.1 mmol) in 20 ml Ether tropft man langsam bei -60°C eine Lösung von 10 mmol Methyllithium in 25 ml Ether, rührt 6 h bei -40°C , filtriert nach dem Aufwärmen von LiCl ab und entfernt das Lösungsmittel bei $0^\circ\text{C}/60$ Torr. Destillation ergibt bei $K_p=46^\circ\text{C}/1$ Torr eine Ausbeute von 0.62 g (48 %) (1), $F_p \approx -40^\circ\text{C}$.

¹H-NMR ([D₈]-Toluol, TMS ext., 305 K): δCH_3 1.44, d, 3 H, J(HCP) 10.35 Hz; $\delta\text{CH}_2(\alpha$ und $\beta)$ 0.88–1.83, m, 16 H. Bei 180 K ist das Spektrum nahezu unverändert. – ¹³C{¹H}-NMR ([D₈]-Toluol, auf TMS umgerechnet, 305 K): δCH_3 19.6, d, J(PC) 65.9; $\delta\text{CH}_2(\alpha)$ 33.3, d, J(PC) 41.5; $\delta\text{CH}_2(\beta)$ 23.0, d, J(PCC) 9.8. Off-Resonance: q,t,t. Bei 180 K ist das Spektrum praktisch unverändert. – ³¹P{¹H}-NMR (H₃PO₄ ext.): $\delta = -91.7$, s. – MS (15 eV): $m/e = 158$, M⁺; 102, (CH₂)₄PCH₃⁺ (100 %).

Eingegangen am 15. Juli 1977 [Z 794]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63702-97-6 / 5 λ^5 -Phosphoniaspiro[4.4]nonan-chlorid: 63702-96-5 / ¹³C: 14762-74-4.

- [1] Literaturzusammenfassung: H. Schmidbaur, Adv. Organomet. Chem. 14, 205 (1976).
- [2] K. H. Mitschke, H. Schmidbaur, Chem. Ber. 106, 3645 (1973).
- [3] H. Schmidbaur, W. Richter, Angew. Chem. 87, 204 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 183 (1975).
- [4] H. Schmidbaur, P. Holl, Chem. Ber. 109, 3151 (1976); H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Buchner, ibid. 106, 1238 (1973); H. Schmidbaur, W. Buchner, F. H. Köhler, J. Am. Chem. Soc. 96, 6208 (1974).
- [5] N. J. Derkach, A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. 38, 331 (1968).
- [6] B. D. Cuddy, J. C. F. Murray, B. J. Walker, Tetrahedron Lett. 1971, 2397.
- [7] Vgl. P. Narayanan, H. M. Berman, F. Ramirez, J. F. Marecek, Y. Chaw, V. A. V. Prasad, J. Am. Chem. Soc. 99, 3336 (1977); R. R. Holmes, J. A. Deiters, ibid. 99, 3318 (1977).
- [8] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. H. P. Scherm für dieses Spektrum.

Thio-Heteroanionen – außergewöhnliche Metall-Liganden-Wechselwirkung und Reaktionen

Von Achim Müller und Sabyasachi Sarkar^[*]

Während Heteropolyanionen seit langem bekannt sind^[1], wurden Heteroanionen des Typs [Ni(WS₄)₂]²⁻ erst in den letzten Jahren beschrieben^[1,2]. Solche Komplexe – die im Gegensatz zu Heteropolyanionen einfache monomere Anionen als Liganden enthalten – zeichnen sich durch starke Elektronendelokalisation zwischen den verschiedenwertigen Metall-Zentren aus^[3]. So läßt z. B. für [Co(WS₄)₂]²⁻ (1) die starke Elektronendichtereduktion am Co-Zentrum^[4] trotz nahezu regulärer tetraedrischer Umgebung eine Reaktion mit freien Liganden wie NO erwarten ([Co(NCS)₄]²⁻ reagiert nicht!). Aufgrund dieser Metall→Liganden-Elektronendelokalisation (d. h. intramolekularer Redox-Vorgänge) gelang es auch bisher nicht, Komplexe wie [Fe^{II}(WS₄)₂]²⁻ und [Fe^{II}(MoS₄)₂]²⁻ rein zu isolieren^[5], die ähnliche bzw. die gleichen „Heteroelemente“ wie die Nitrogenase aufweisen^[3]. Reaktionen von Thio-Heteroanionen sind bisher nicht bekannt.

Reaktionsprodukte der Thio-Heteroanionen wie die braun-roten Derivate [Co(NO)(WS₄)₂]²⁻ (2), [Fe(NO)(WS₄)₂]²⁻ (3) und [Fe(NO)(MoS₄)₂]²⁻ (4), sowie auch [Fe(WS₄)₂]²⁻ (5) (grün) und [Fe(MoS₄)₂]²⁻ (6) (braun-violett, nicht rein) konnten jetzt als Tetraphenylphosphoniumsalze isoliert und durch Elementaranalyse, Pulverdiffraktogramme, IR-, VIS-,

[*] Prof. Dr. A. Müller, Dr. S. Sarkar ^[**]
Institut für Chemie der Universität
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

[**] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat.