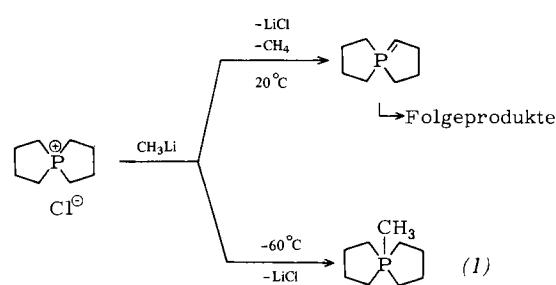


## 5-Methyl-5λ<sup>5</sup>-phosphaspiro[4.4]nonan, das bisher einfachste Pentaalkylphosphoran[\*\*]

Von Hubert Schmidbaur, Peter Holl und Frank H. Köhler<sup>[\*]</sup>

Während es für die Existenz des unsubstituierten Phosphorans PH<sub>5</sub> noch immer keinerlei Anzeichen gibt, nähern sich die Forschungsarbeiten doch schrittweise den einfachsten Pentaorganophosphoransystemen PR<sub>5</sub><sup>[1]</sup>. Nachdem die Darstellung des Pentamethylarsorans<sup>[2]</sup> und seines Alkoxyderivats<sup>[3]</sup> gelungen war, hatten wir bei der Suche nach monocyclischen Phosphoranan keinen Erfolg, wenngleich auch hier Alkoxyverbindungen zugänglich waren<sup>[4]</sup>.

Durch Wahl besonderer Reaktionsbedingungen konnte jetzt jedoch bei der Umsetzung von 5λ<sup>5</sup>-Phosphoniaspiro[4.4]nonan-chlorid<sup>[5]</sup> mit Methylolithium die sonst unausweichliche Ylidbildung<sup>[6]</sup> 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 <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung zu hohem Feld ( $\delta = -91.7$ ) belegt. Wegen des komplizierten <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums, das auch in der <sup>{31}P</sup>-Version kaum vereinfacht wird, kommt dem <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum besondere Bedeutung zu: Es zeigt bei Raumtemperatur neben dem Dublett der CH<sub>3</sub>-Gruppe ein Dublett der vier α-CH<sub>2</sub>- und ein Dublett der β-CH<sub>2</sub>-Gruppen. „Off-resonance“-Experimente sichern die Zuordnung durch zusätzliche q,t,t-Aufspaltung.

Für (1) ist wegen der Winkelpräferenz der beiden Phospholaneinheiten keine ideale trigonal-bipyramidale oder quadratisch-pyramidalen Molekülgeometrie zu erwarten. Strukturuntersuchungen an verwandten spirocyclischen Oxaphosphoranan zeigen fast ausnahmslos erhebliche Abweichungen von diesen Standardgeometrien<sup>[7]</sup>. Es verwundert daher nicht, daß Tieftemperatur-<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von (1) selbst bei -105°C noch keine Aufspaltung der CH<sub>2</sub>-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<sup>[5]</sup> wird 5λ<sup>5</sup>-Phosphoniaspiro[4.4]nonan-iodid hergestellt und in das Chlorid umgewandelt [<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR

(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, auf TMS umgerechnet, 305 K): δCH<sub>2</sub>(α) 22.6, d, J(PC) 46.4 Hz; δCH<sub>2</sub>(β) 25.4, d, J(PCC) 7.3<sup>[8]</sup>]. – 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 Methylolithium in 25 ml Ether, röhrt 6 h bei -40°C, filtriert nach dem Aufwärmen von LiCl ab und entfernt das Lösungsmittel bei 0°C/60 Torr. Destillation ergibt bei Kp=46°C/1 Torr eine Ausbeute von 0.62 g (48%) (1), Fp≈-40°C.

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]-Toluol, TMS ext., 305 K): δCH<sub>3</sub> 1.44, d, 3 H, J(HCP) 10.35 Hz; δCH<sub>2</sub>(α und β) 0.88-1.83, m, 16 H. Bei 180 K ist das Spektrum nahezu unverändert. – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>8</sub>]-Toluol, auf TMS umgerechnet, 305 K): δCH<sub>3</sub> 19.6, d, J(PC) 65.9; δCH<sub>2</sub>(α) 33.3, d, J(PC) 41.5; δCH<sub>2</sub>(β) 23.0, d, J(PCC) 9.8. Off-Resonance: q,t,t. Bei 180 K ist das Spektrum praktisch unverändert. – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): δ = -91.7, s. – MS (15 eV): m/e=158, M<sup>+</sup>; 102, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PCH<sub>3</sub><sup>+</sup> (100 %).

Eingegangen am 15. Juli 1977 [Z 794]

CAS-Registry-Nummern:

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

[1] Literaturzusammenfassung: H. Schmidbaur, *Adv. Organomet. Chem.* 14, 205 (1976).

[2] K. H. Mischke, 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<sup>[\*\*]</sup>

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

Reaktionsprodukte der Thio-Heteroanionen wie die braunroten Derivate [Co(NO)(WS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (2), [Fe(NO)(WS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (3) und {Fe(NO)(MoS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}<sup>2-</sup> (4), sowie auch [Fe(WS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (5) (grün) und {Fe(MoS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}<sup>2-</sup> (6) (braun-violett, nicht rein) konnten jetzt als Tetraphenylphosphoniumsalze isoliert und durch Elementaranalyse, Pulverdiffraktogramme, IR-, VIS-,

[\*] 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.

[\*] Prof. Dr. A. Müller, Dr. S. Sarkar<sup>[\*\*]</sup>  
Institut für Chemie der Universität  
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

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