

$[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CNPh})_n]^+$ ($n=0-3$), $[\text{CpFe}(\text{CNPh})_n]^+$ ($n=0-3$) charakterisiert. Eine Röntgen-Strukturanalyse ist im Gange.

Arbeitsvorschrift

1.3 g (2.8 mmol) $[\text{CpFe}(\text{CNPh})_3]\text{Cl}^{[6]}$ und 0.33 g (1.4 mmol) $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO})_5^{[7]}$ in je 100 ml Tetrahydrofuran werden bei -78°C vereinigt. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und engt die tiefviolette Lösung zur Trockne ein. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und an Silicagel chromatographiert: CH_2Cl_2 eluiert $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (1:1) reines (6). Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan ergibt 0.32 g (35 %) schwarzviolette, glänzende Blättchen, $\text{Fp}=137-138^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 17. August 1978 [Z 90]

- [1] a) M. G. Thomas, W. R. Pretzer, B. F. Beier, F. J. Hirsekorn, E. L. Muettterties, J. Am. Chem. Soc. 99, 743 (1977); b) Y. Yamamoto, H. Yamazaki, J. Organomet. Chem. 137, C 31 (1977).
 [2] W. P. Fehlhammer, A. Mayr, M. Ritter, Angew. Chem. 89, 660 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 641 (1977).
 [3] Vgl. jedoch: M. M. Olmstead, H. Hope, L. S. Benner, A. L. Bulch, J. Am. Chem. Soc. 99, 5502 (1977); S. D. Robinson, Inorg. Chim. Acta 27, L 108 (1978).
 [4] a) J. A. S. Howell, M. J. Mays, I. D. Hunt, O. S. Mills, J. Organomet. Chem. 128, C29 (1977); b) K. K. Joshi, O. S. Mills, P. L. Pauson, B. W. Shaw, W. H. Stubbs, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1965, 181.
 [5] R. D. Adams, F. A. Cotton, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. 4, 477 (1974).
 [6] K. K. Joshi, P. L. Pauson, W. H. Stubbs, J. Organomet. Chem. 1, 51 (1963).
 [7] J. E. Ellis, S. G. Hentges, D. G. Kalina, G. P. Hagen, J. Organomet. Chem. 97, 79 (1975).

1,2,3-Tri-*tert*-butylphosphiranoxid und sein thermischer Zerfall in (Z)-2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexen und *tert*-Butylphosphinidenoxid^[**]

Von Helmut Quast und Manfred Heuschmann^[*]

Phosphiranoxide wurden bei baseinduzierten Umlagerungen von α -Halogenphosphinsäureestern^[1] und -phosphanoxiden^[2] als Zwischenstufen formuliert. Ihre Ringspannung macht sie zu attraktiven Ausgangsverbindungen für die Erzeugung der bisher noch kaum untersuchten Phosphinidenoxide^[3]. Wir berichten hier über Synthese, Reaktionen und Thermolyse des ersten Phosphiranoxids (3).

1 mol *tert*-Butyldichlorphosphan und 3 mol 2,2-Dimethylpropyl-magnesiumchlorid ergaben nach 10 d in siedendem Ether/Benzol (1:1) und anschließender Oxidation mit Wasserstoffperoxid 46 % Phosphanoxid (1)^[4], $\text{Fp}=125-126^\circ\text{C}$. (1) wurde mit 1.05 mol *sec*-Butyllithium in Tetrahydrofuran/2-Methylbutan bei -78°C lithiiert und danach durch 1.2 mol Tetrachlormethan bei -100°C zu den diastereomeren α -Chlorphosphanoxiden (2) (30:70) chloriert. Mit Lithiumdiethylamid in Ether bei -80 bis 0°C gelang der Ringschluß von (2) zum Phosphiranoxid (3) (ca. 80%) neben geringer Reduktion zu (1) und Bildung des Folgeprodukts (4). Präparative Schichtchromatographie (SiO_2 /Ether) und Kristallisation aus Pentan bei -20°C ergaben 52 % (3) als farblose Nadeln vom $\text{Zp}=119-120^\circ\text{C}$; MS: (m/e) = 244 (3 %, M^+), 229 (3 %, $M-\text{CH}_3$), 188 (7 %, $M-\text{C}_4\text{H}_8$), 125 (16 %, C_9H_{17}), 97 (11 %, C_7H_{13}), 83 (20 %, C_6H_{11}), 70 (37 %, C_5H_{10}), 57 (100 %). Die $\text{P}=\text{O}$ -Frequenz im IR-Spektrum von (3)

(1180 cm^{-1}) ist um 26 cm^{-1} höher als die von (1). Die Symmetrie von (3) und damit die *cis*-Konfiguration der *tert*-

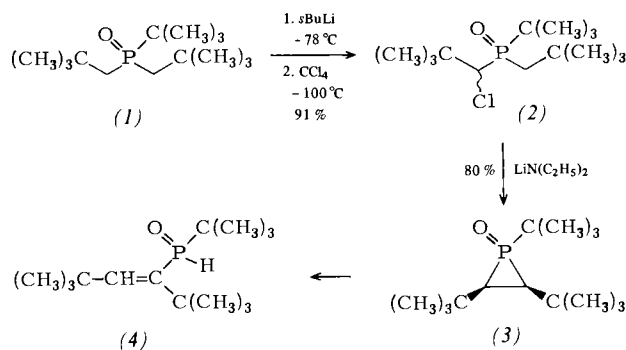


Tabelle 1. NMR-Daten der Phosphanoxide (1) und (2) und des Phosphiranoxids (3) in $[\text{D}]-\text{Chloroform}$. ^{31}P -Kopplungskonstanten [Hz] in eckigen und Multiplizität im off-resonance-entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum in runden Klammern.

Verb.	P- <i>t</i> Bu	$\delta(^1\text{H})$ C- <i>t</i> Bu	P-CH	$\delta(^{31}\text{P})$ [a]
(1)	1.17 [13.4]	1.21	1.51 [6.6] 1.88 [9.8] $J_{\text{AB}}=15.4$	+ 52.16
(2) [b, c]	1.10 [13.7]	1.30 [0.5] 1.38	1.65 [7.6] 2.63 [12.4] $J_{\text{AB}}=16.0$ 3.94 [3.8]	+ 56.62
(2) [c]	1.30 [14.2]	1.24 [0.4] 1.38	1.69 [6.2] 1.83 [8.9] $J_{\text{AB}}=15.4$ 4.26 [7.8]	
(3)	1.25 [17.4]	1.27 [0.5]	1.63 [8.0]	- 1.27
Verb.	P- <i>t</i> Bu	$\delta(^{13}\text{C})$ C- <i>t</i> Bu	P-CH	
(1)	33.6 (s) [65.5] 24.5 (q)	32.5 (s) [4.4] 31.8 (q) [5.9]	39.5 (t) [58.8]	
(2) [b]	34.7 (s) [64.0] 25.3 (q)	32.6 (s) [3.7] 37.9 (s) [1.5] 28.3 (q) [3.7] 32.1 (q) [5.9]	32.6 (t) [61.0] 62.4 (d) [51.5]	
(3)	32.7 (s) [64.0] 25.6 (q) [1.5]	32.8 (s) [5.2] 32.2 (q) [6.6]	37.0 (m) [12.5]	

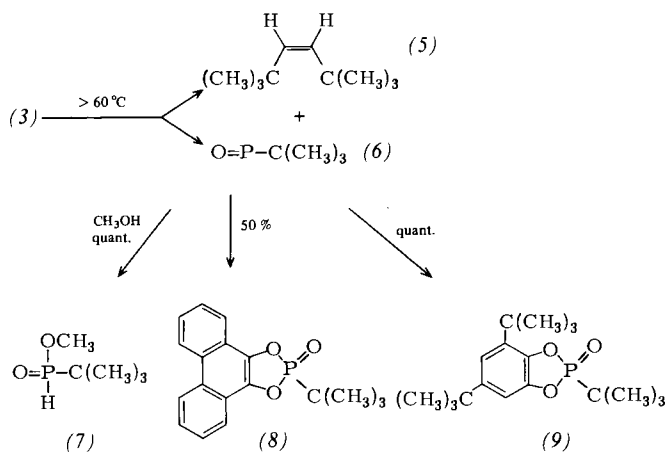
[a] Externe 85proz. Phosphorsäure als Standard ($\delta=0$). Negative Werte entsprechen höherem Feld. [b] Thermodynamisch stabileres Diastereomer. [c] ^1H -NMR-Spektrum in $[\text{D}_6]-\text{Benzol}$.

Butylgruppen an C-2 und C-3 geht aus den NMR-Spektren hervor (Tabelle 1). Der Ringschluß erniedrigt die ^{31}P -Kopplung mit den Ring-C-Atomen drastisch^[5] und verschiebt wie bei 1,2,3-Tri-*tert*-butyldiazaphosphiridin-3-oxid^[6] das ^{31}P -Signal stark nach höherem Feld (53.4 ppm).

Auffallend ist die Beständigkeit von (3) gegen konzentrierte Salzsäure. Starke Basen wie Lithiumpiperidid oder Lithiumdiethylamid isomerisierten (3) langsam zu (4). In $[\text{D}_6]-\text{Benzol}^{[7]}$ zerfiel (3) ab 60°C langsam quantitativ in (Z)-2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexen (5) als einziges identifizierbares Produkt. Das neben (5) erwartete *tert*-Butylphosphinidenoxid (6) ließ sich nicht mit Bis(trimethylsilyl)ethin, 2,2-Dimethylpropylen-*tert*-butylamin, 2,3-Dimethylbutadien, 2,3-Butandion oder Benzil abfangen. Dagegen entstand beim Zerfall von (3) (20 h, 70°C) in Methanol^[8] quantitativ der Phosphinsäuremethylester (7)^[9]. Zwei mol 9,10-Phenanthrenchinon in $[\text{D}_8]-\text{Dioxan}$ ergaben mit 1 mol (3) bei 70°C 50 % (8), das aus 9,10-Dihydroxyphenanthren und *tert*-Butylphosphonsäuredichlorid in siedendem Xylol in Gegenwart von 2 mol Triethylamin unabhängig dargestellt wurde (70 %, $\text{Fp}=188-190^\circ\text{C}$). Mit 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzochinon (1 mol, 20 h, 75°C) ließ sich das vermutete (6) in $[\text{D}_6]-\text{Benzol}$ quantitativ als (9) abfangen,

[*] Prof. Dr. H. Quast, Dipl.-Chem. M. Heuschmann
 Institut für Organische Chemie der Universität
 D-8700 Würzburg, Am Hubland

[**] Dreigliedrige Heterocyklen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind Teil der geplanten Dissertation von M. H. - 4. Mitteilung: H. Quast, F. Kees, Chem. Ber. 110, 1780 (1977).



das analog (8) aus 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-dihydroxybenzol und *tert*-Butylphosphonyldichlorid dargestellt wurde (65%, Fp = 85–86°C).

Eingegangen am 10. August 1978 [Z 81]

CAS-Registry-Nummern:

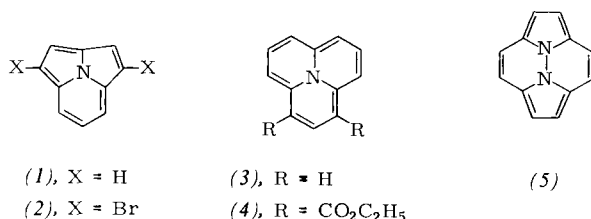
(1): 68108-82-7 / (2): 68108-83-8 / (3): 68108-84-9 / (4): 68108-85-0 / (5): 692-47-7 / (6): 68108-86-1 / (7): 34309-91-6 / (8): 68108-87-2 / (9): 68108-88-3 / ^{13}C : 14762-74-4.

- [1] P. Burns, G. Capozzi, P. Haake, *Tetrahedron Lett.* 1972, 925; A. J. Fry, L. L. Chung, *ibid.* 1976, 645.
- [2] K. A. Petrov, V. A. Chazov, T. S. Erokhina, I. V. Pastukhova, *Zh. Obshch. Khim.* 46, 2494 (1976); vgl. E. W. Koos, J. P. Vander Kooi, E. E. Green, J. K. Stille, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1085.
- [3] a) U. Schmidt, *Angew. Chem.* 87, 535 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 523 (1975); S. Nakayama, M. Yoshifuji, R. Okazaki, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, 1173 (1976); b) J. K. Stille, J. L. Eichelberger, J. Higgins, M. E. Freeburger, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4761 (1972); c) H. Tomioka, Y. Izawa, *J. Org. Chem.* 42, 582 (1977).
- [4] Die isolierten neuen Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und passende IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR- und Massenspektren.
- [5] In Übereinstimmung mit dem bei cyclischen Phosphinoxiden beobachteten Trend: G. A. Gray, S. E. Cremer, K. L. Marsi, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2109 (1976).
- [6] H. Quast, M. Heuschmann, M. O. Abdel-Rahman, *Angew. Chem.* 87, 487 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 486 (1976).
- [7] Lösungen von (3) wurden in abgeschmolzenen NMR-Proberöhrchen erhitzt, die bei 10^{-5} Torr entgast worden waren.
- [8] Auch thermolytisch [3b] oder photolytisch [3c] erzeugtes Phenylphosphinidenoxid bildet mit Methanol einen Phosphinsäureester.
- [9] B. Krawiecka, J. Michalski, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* 19, 377 (1971); *Chem. Abstr.* 75, 140944j (1971).

RUNDSCHAU

Diese Rubrik enthält Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel. Photokopien der referierten Publikationen können bei der Technischen Informationsbibliothek, Am Welfengarten 1B, D-3000 Hannover 1, bestellt werden. Einen Schlüssel zu den abgekürzten Quellenangaben bietet der „Bibliographic Guide for Editors and Authors“, der vom Verlag Chemie bezogen werden kann.

Über Cyclazine und verwandte N-überbrückte Annulene berichten W. Flitsch und U. Krämer. Cyclazine sind konjugierte, ungesättigte, cyclische Moleküle, die durch drei kovalente, von einem zentralen N-Atom ausgehende Bindungen in einer



Ebene gehalten werden. Das beständige Cycl[3.2.2]azin (1) und seine Derivate, die z. B. aus Indolizinen oder 3*H*-Pyrrolizinen dargestellt werden können, haben aromatischen Charakter. Mit Brom läßt sich (1) in das Dibromid (2) umwandeln. Das unbeständige, nur unter N₂ haltbare Cycl[3.3.3]azin (3) ist auf dem Umweg über den Ester (4) aus einem Chinoliziniumsalz synthetisiert worden. Mit Bromdampf ergibt (3) das Dibromid des Cyclazin-Dikations. – Cyclazine mit zusätzlichen Heteroatomen im Gerüst sowie Annulene mit Hydrazinbrücken, z. B. (5), werden ebenfalls in der Zusammenfassung besprochen. [Cyclazines and Related N-Bridged

Annulenes. *Adv. Heterocycl. Chem.* 22, 321–365 (1978); 123 Zitate]

[Rd 47]

Mit photosynthetischen Membranen als Vorbildern für Sonnenenergiezellen befaßt sich K. Sauer. Die Untersuchung der Photosynthese in den Pflanzen führt zu einer Reihe von Forderungen, die von kommerziellen Systemen zur Verwendung der Sonnenenergie wenigstens teilweise erfüllt werden sollten: 1. Absorption nahezu aller Wellenlängen der photochemisch aktiven Strahlung, die die Erdoberfläche erreicht; 2. schnelle und effektive Ausnutzung der elektronischen Anregung zur Ladungstrennung; 3. Verhindern der Rekombination von Ladungen, indem die chemischen Spezies z. B. durch eine impermeable Membran getrennt werden; 4. weitgehende Nutzung des chemischen Potentials zum Aufbau stabiler „chemischer“ Produkte aus gut zugänglichem Material (z. B. H₂O und CO₂). [Photosynthetic Membranes. *Acc. Chem. Res.* 11, 257–264 (1978); 49 Zitate]

[Rd 39]

Die Cumarine der Rutaceen bilden das Thema einer Zusammenfassung von A. I. Gray und P. G. Waterman. Es werden Biogenese, strukturelle Vielfalt und Vorkommen von einfachen sowie von Furano- und Pyranocumarinen besprochen. Weiterhin wird diskutiert, inwieweit diese Verbindungen taxonomischen Betrachtungen dienen können und welche biologische Bedeutung ihnen zukommen könnte. [Coumarins in the Rutaceae. *Phytochemistry* 17, 845–864 (1978); 301 Zitate]

[Rd 43]

Über die Feinkontrolle der Umwandlung von Pyruvat (Phosphoenolpyruvat) in Oxalacetat bei verschiedenen Spezies berichtet M. C. Scrutton. Katalysatoren für diese Umwandlung sind, je nach Spezies, die Enzyme Pyruvat-Carboxylase, Phospho-