

zeigt^[8], beobachtet man bei (1) in $[D_2]$ -1,2,4,5-Tetrachlorbenzol-Matrix bei 1.3 K eine starke Phosphoreszenz mit mehreren im Bereich 585–595 nm eng beieinander liegenden, „site“-abhängigen Maxima und einer Schwingungsstruktur, die auf die Kombination mit Molekülschwingungen im Bereich 1280–1630 cm^{-1} zurückzuführen ist (Abb. 4b).

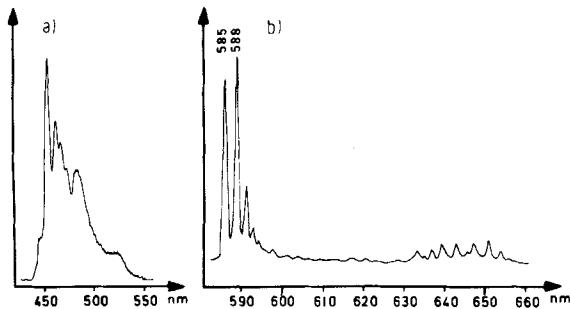


Abb. 4. a) Fluoreszenzspektrum von (1) (in 1,2,4-Trichlorbenzol, 298 K, Anregung 326 nm); b) Phosphoreszenzspektrum von (1) (in $[D_2]$ -1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, 1.3 K, Anregung 365 nm). Ordinate: willkürliche Einheiten.

Die Phosphoreszenz von (1) ermöglicht die Anwendung der ODMR-Methode zur Bestimmung der Nullfeldaufspaltungsparameter $|E|$ und $|D|$ des angeregten Triplettzustandes^[9]. Für (1) in $[D_2]$ -1,2,4,5-Tetrachlorbenzol-Matrix ergab sich ein $|E|$ -Wert von 0.001935 cm^{-1} , der entsprechend der D_{6h} -Symmetrie von (1) erwartungsgemäß sehr niedrig ist (Benzol: $|E| = 0.0064 \text{ cm}^{-1}$). Überraschend war aber, daß der $|D|$ -Wert – der ein Maß für die dipolare Kopplung der Triplett-Elektronen und daher umgekehrt proportional der 3. Potenz des durchschnittlichen Abstands dieser Elektronen ist – trotz der weiten räumlichen Ausdehnung des π -Elektronensystems im Kekulen mit $|D| = 0.10622 \text{ cm}^{-1}$ nur wenig gegenüber dem Benzol reduziert und sogar größer ist als die $|D|$ -Werte von Naphthalin und Anthracen (vgl. Benzol 0.1581, Naphthalin 0.0994, Anthracen 0.0694 cm^{-1}). Diese auf den ersten Blick unerwartet geringe Reduktion des $|D|$ -Wertes^[10] bringen wir qualitativ in Zusammenhang mit der partiellen Kompartimentierung des π -Elektronensystems in (1), die durch die Röntgen-Strukturanalyse nahegelegt wird^[11].

Eingegangen am 31. Juli 1979 [Z 293]

- [1] Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, 30. Mitteilung. – 29. Mitteilung: H. A. Staab, U. E. Meissner, A. Gensler, Chem. Ber., im Druck.
- [2] F. Diederich, H. A. Staab, Angew. Chem. 90, 383 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 372 (1978). – W. Jenny, P. Baumgartner, R. Paoni (ISNA-Proc., Sendai/Japan, August 1970) haben ohne Angabe der üblichen Daten den Anspruch erhoben, Kekulen (1) – dort „[12]Coronaphen“ genannt – schon 1970 dargestellt zu haben. Da andere Autoren (vgl. z. B. [3]) sich auf diese Behauptung beziehen, sind wir zu der Feststellung veranlaßt, daß die Genannten bis heute weder eine Darstellung noch irgendwelche Eigenschaften des Kekulens in der chemischen Literatur veröffentlicht haben. Sie haben zwar in späteren thematisch verwandten Arbeiten ihren Anspruch der Synthese von (1) nicht wiederholt, aber sie haben es auch unterlassen, diesen Anspruch zurückzunehmen.
- [3] J. Aihara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 1429 (1976).
- [4] R. McWeeny, Proc. Phys. Soc. London A 64, 261, 921 (1951); zit. Lit.
- [5] G. Ege, H. Vogler, Theor. Chim. Acta 26, 55 (1972); H. Vogler, Tetrahedron Lett. 1979, 229; C. Wilcox, persönliche Mitteilung.
- [6] G. Ege, H. Fischer, Tetrahedron 23, 149 (1967).
- [7] Wir danken Prof. W. C. Herndon, University of Texas in El Paso, für Diskussionsbeiträge.
- [8] E. Clar: Polycyclic Hydrocarbons. Vol. 2. Academic Press, New York/Springer-Verlag Berlin 1964, S. 97.
- [9] Zur ODMR-Methode vgl. die Literaturangaben bei D. Schweitzer, K. H. Hauser, V. Taglieber, H. A. Staab, Chem. Phys. 14, 183 (1976).
- [10] Bezuglich der Bindungsverhältnisse in (1) ist interessant, daß ähnliche ODMR-Resultate auch bei Hexabenzocoronen und verwandten Aromaten

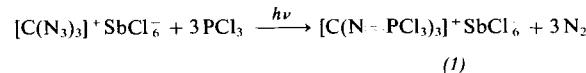
des „Polyaryl-Typs“ mit hoher Molekülsymmetrie erhalten wurden: J. Voitländer, persönliche Mitteilung.

[11] Versuch einer theoretischen Deutung: H. Vogler, Symposium on Aromaticity, Dubrovnik, September 1979.

Tris(trichlorphosphorandiylamino)carbenium-hexachloroantimonat, $[\text{C}(\text{N}=\text{PCl}_3)_3]^+ \text{SbCl}_6^-$

Von Ulrich Müller, Inge Lorenz und Fritjof Schmock^[*]

Bei der Staudinger-Reaktion organischer Azide mit Phosphanen entstehen Iminophosphorane. Wir konnten durch entsprechende Umsetzung von Triazidocarbenium-hexachloroantimonat^[1] mit Phosphortrichlorid die Titelverbindung (1) synthetisieren, wobei zur Aktivierung UV-Bestrahlung erforderlich ist:



(1) bildet farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, die in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril löslich sind. Wir haben (1) durch Elementaranalyse, IR- und Raman-Spektrum sowie durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert.

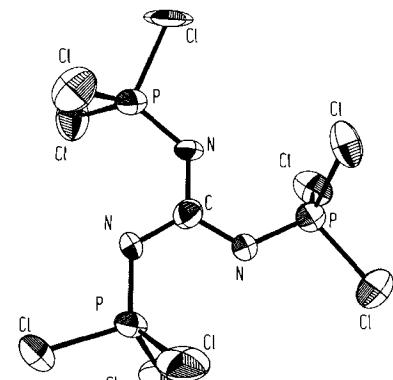


Abb. 1. Struktur des $[\text{C}(\text{NPCl}_3)_3]^+$ -Ions mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (bei 21 °C; 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Verbindung (1) kristallisiert triklin^[2]. Weder Kation noch Anion befinden sich in kristallographisch ausgezeichneten Symmetrielaugen, trotzdem kommt beiden in guter Näherung eine höhere Symmetrie zu: Das SbCl_6^- -Ion ist oktaedrisch, das $[\text{C}(\text{NPCl}_3)_3]^+$ -Ion besitzt nahezu C_{3h} -Symmetrie (vgl. Abb. 1). Einander äquivalente Bindungen sind praktisch gleich. Der (gemittelte) C–N-Abstand beträgt 135 pm wie im Guanidinium-Ion und vergleichbaren Ionen und entspricht einer $1\frac{1}{2}$ -Bindung. Mit 155 pm liegt der P–N-Abstand an der unteren Grenze der Werte, die man bei λ^5 -Phosphazenen wie $(\text{PNCl}_2)_2$ findet; er entspricht etwa einer P–N-Doppelbindung. Die Bindungswinkel betragen im Mittel: N–C–N 120°, C–N–P 123°, Cl–P–Cl 106°, N–P–Cl 116 und 106° (letzterer für Cl in der Molekülebene). P–Cl-Abstände im Mittel: 196 pm.

Im Schwingungsspektrum findet man neben den bekannten Banden des SbCl_6^- -Ions (IR: 335; Raman: 330, 285 und 172 cm^{-1}) folgende Banden: 1385 ($\nu_{as}\text{C}(\text{N})_3$), 1016 und 1004 ($\nu\text{P}=\text{N}$), 750 (Raman, δNCN), 744 (IR, $\gamma\text{C}(\text{N})_3$), neun Banden zwischen 647 und 450 ($\nu\text{P}=\text{Cl}$), weitere unterhalb 350

[*] Prof. Dr. U. Müller, I. Lorenz, F. Schmock
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

cm^{-1} (Deformationsschwingungen); wenn nicht anders angegeben, werden die Banden im Raman- und IR-Spektrum beobachtet. Die $\text{P}=\text{N}$ -Valenzschwingungen deuten mit ihrer Frequenz um 1000 cm^{-1} auf eine geschwächte Doppelbindung hin.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von ca. 3 g $[\text{SbCl}_4\text{N}_3]_2$ ^[3] in 30 ml CH_2Cl_2 wird mit ca. 5 ml CCl_4 unter Rückfluß erhitzt, wobei $[\text{C}(\text{N}_3)_3]\text{SbCl}_6$ ausfällt. Der Niederschlag wird nach 12 h abfiltriert, 1-2 mal mit CCl_4 gewaschen und in 80 ml 1,2-Dichlorethan bei 50°C gelöst. Dazu gibt man 5 ml frisch destilliertes PCl_3 (das zuvor mit Fe-Pulver von HCl befreit wurde) und bestrahlte bei $40-50^\circ\text{C}$ mit einer Hg-Tauchlampe. Nach ca. 2 h ist die N_2 -Entwicklung beendet, und die Lösung wird auf $\frac{1}{4}$ eingeeengt. Bei Zugabe von wenig Acetonitril und Heptan kristallisiert (1). – Alle Operationen müssen unter Ausschluß von Feuchtigkeit und mit den für Azide gebotenen Vorsichtsmaßnahmen ausgeführt werden.

Eingegangen am 20. April 1979 [Z 286]

[1] U. Müller, K. Dehnicke, Angew. Chem. 78, 825 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 841 (1966).

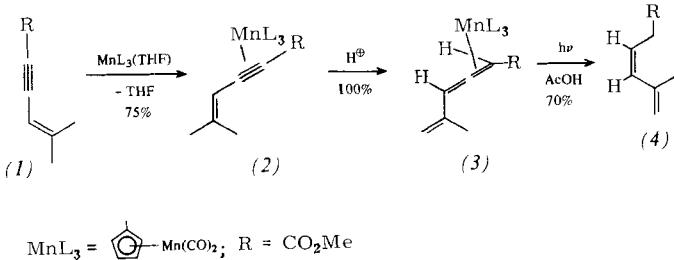
[2] Kristalldaten: Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$, $Z=2$, $a=904$, $b=1046$, $c=1307 \text{ pm}$, $\alpha=94.8$, $\beta=88.3$, $\gamma=103.8^\circ$; 1631 Reflexe, am Vierkreisdiffraktometer mit MoK_{α} -Strahlung gemessen, Verfeinerung bis $R=2.7\%$.

[3] U. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 396, 187 (1973).

Synthese von Allenen aus elektrophilen Acetylenen über neue Allenmangankomplexe^[**]

Von Michel Franck-Neumann und Francis Brion^[*]

Die hydrierende Photoabspaltung organischer Liganden aus ihren Tricarbonyleisen-Komplexen^[1] ist bekannt. Wir fanden jetzt, daß Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan-Komplexe elektrophiler Acetylene unter diesen Bedingungen sehr leicht zu Allenkomplexen isomerisieren können. So ergibt z. B. der Mangankomplex (2), der selektiv aus dem Eninester (1) und einer bestrahlten Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan-Lösung in Tetrahydrofuran (THF) entsteht, bei Belichtung in Essigsäure das Isoprenerderivat (4) [Z-Isomer: NMR: $J_{\text{HH}}=11.0 \text{ Hz}$; IR: $\delta=\text{CH} 770 \text{ cm}^{-1}$]. Verbindung (4) entsteht über eine primäre Isomerisierung des Vinylacetylenkomplexes (2) zum (isolierbaren) Vinylallenkomplex (3).

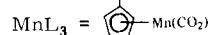
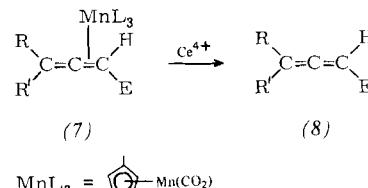
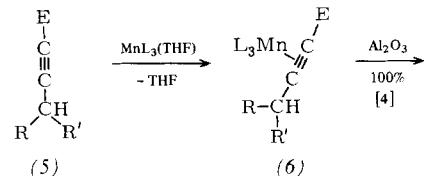


Die Umlagerung (2) \rightarrow (3) ist formal eine [1,5]-Wasserstoff-Verschiebung. Die einfachere [1,3]-Isomerisierung, also die direkte Acetylen-Allen-Umlagerung, läuft ebenso leicht ab, in diesem Fall am einfachsten unter Einwirkung von basischem Aluminiumoxid. Mangankomplexe (6) von funktio-

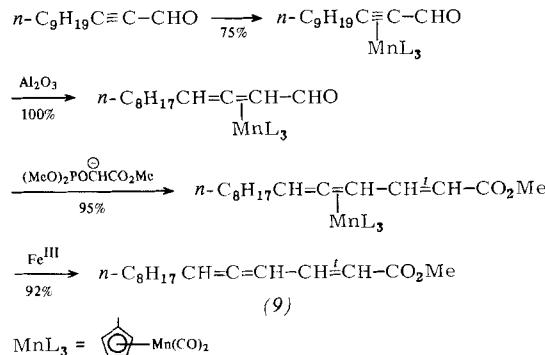
[*] Prof. Dr. M. Franck-Neumann, F. Brion
Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 687
Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur
1, rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (Aide DGRST n° 77.7.0760) unterstützt.

nalierten Acetylenen (5) – Estern, Aldehyden oder Ketonen – werden so quantitativ in Allenkomplexe (7) umgewandelt. Da deren oxidative Spaltung mit Eisen(III)-chlorid oder besser Cer(IV)-ammoniumnitrat meistens mit ausgezeichneten Ausbeuten verläuft^[2], ist diese Umlagerung eine präparativ nützliche neue Allensynthese^[3]. Tabelle 1 enthält Beispiele für die Synthese mono-, di- und trisubstituierter Allenderivate (8) aus den leicht zugänglichen elektrophilen Acetylenen (5).



Besondere Bedeutung kommt den Komplexen (7) zu, in denen das Allen als geschützter Ligand vorliegt. Mit diesen Komplexen können Reaktionen erfolgreich durchgeführt werden, die mit freien Allenen nur geringe Ausbeuten ergeben. Ein Beispiel ist die einfache Synthese des Insektenpharmoms (9), das eine Vinylallengruppierung enthält.



Mit dem freien, wenig stabilen Allencarbaldehyd, der in fünf Stufen aus Nonanal (Pelargonaldehyd) umständlich zugänglich war^[6], verließ die Horner-Emmons-Reaktion dagegen nur sehr schwierig (keine Ausbeuteangabe). Allenmangankomplexe (7) sind unseres Wissens mit Ausnahme von Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(6-methylenfulven)mangan^[7] nicht bekannt. Sie weisen im IR-Bereich von $1500-2500 \text{ cm}^{-1}$ neben den Absorptionen der Carbonylliganden (1992 und 1935 cm^{-1}) nur die Banden auf, die der Carbonylgruppe der Substituenten E zukommen (Ester 1700 cm^{-1} , Aldehyd 1665 cm^{-1} , Keton 1660 cm^{-1}). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz, C_6D_6 , TMS) zeigen neben den Signalen für die Methylcyclopentadienylgruppe [1 Singulett bei $\delta=1.40$ (3 H) und 1 Singulett (4 H) oder 2 breite Singulette (je 2 H) zwischen 3.86 und 4.08] und für die Protonen der Gruppen E, R und R' ein charakteristisches Signal für das zum Substituenten E α -ständige Proton, dessen chemische Verschiebung die Koordination an dieser Doppelbindung sichert (Tabelle 1).

Arbeitsvorschrift

Synthese von (6b): Zu einer durch UV-Bestrahlung von 1.40 g $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ in 100 ml THF^[8] hergestellten Lö-