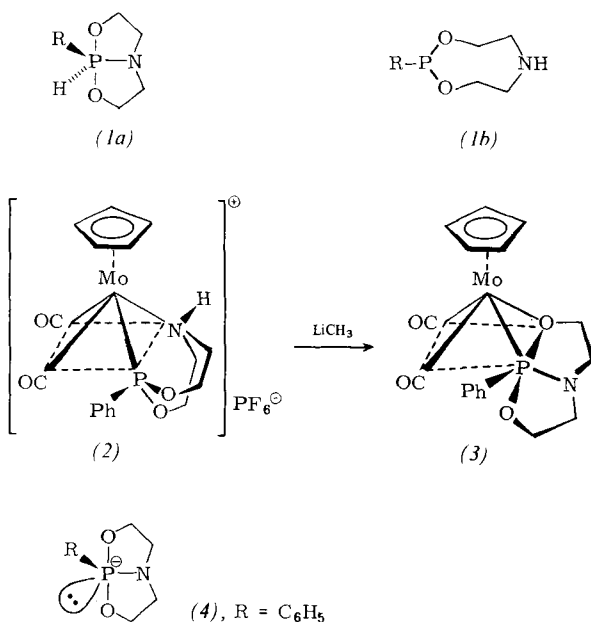


Natriumphosphoranid konnte in einer Gleichgewichtsmischung in Lösung nachgewiesen werden^[3]. Wir berichten nun über Isolierung und Strukturbestimmung eines Molybdänaddukts, in dem erstmals ein Phosphoranidion als Ligand eines Übergangsmetallkomplexes auftritt.

Bicyclische Phosphorane vom Typ (1a) reagieren mit Carbonyl-Übergangsmetall-Komplexen zu Verbindungen der normalerweise nicht beobachteten tautomeren Form (1b), die entweder nur P- oder P- und N-koordiniert wird^[4]. Die Reaktion von (1a) mit $C_5H_5(CO)_3MoCl$ läßt sich so steuern, daß entweder zwei CO-Gruppen oder Carbonyl und Chlorid ersetzt werden. Den im zweiten Fall gebildeten kationischen Komplex (2)^[4b] wählten wir als Substrat für den Versuch, das am Stickstoff gebundene Proton zu entfernen.



Umsetzung von (2) mit Methyllithium ergibt den neutralen Komplex (3), in dem der bipyramidal pentakoordinierte Phosphor an Molybdän gebunden ist und formal als anionischer Phosphoranid-Ligand (4) aufgefaßt werden kann. Das zur 18e-Konfiguration erforderliche Elektronenpaar wird von einem der beiden Sauerstoffatome gestellt – unter Bildung eines bisher noch nicht bekannten MoPO-Dreirings. Es ist bemerkenswert, daß diese Anordnung die ungünstige Placierung der Sauerstoffatome in äquatorialer und der Phenylgruppe in apicaler Lage vermeidet, welche aus einer Koordination durch Stickstoff hervorgegangen wäre.

Alle spektroskopischen und analytischen Daten des als rotorange Kristalle isolierten Produkts stimmen mit Struktur (3) überein. Das IR-Spektrum zeigt zwei $\nu(CO)$ -Schwingungen bei 1925 und 1835 cm^{-1} ; die $\nu(NH)$ -Schwingung des Edukts (2) ist verschwunden. Eine Addition von CH_3^- kann aufgrund der 1H -NMR-Daten ausgeschlossen werden: Das einzige scharfe Signal wird für $\delta(C_5H_5) = 5.32$ (in $CDCl_3$) beobachtet; Signalintegration macht den Abzug eines Protons evident. Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von (3) tritt ein Singulett mit ungewöhnlichem δ -Wert (+23.8) auf (freies Phosphoran (1a): -44.3; Metallkomplexe des Tautomers (1b): +185 bis +200^[4b]). Diese Befunde werden durch die Röntgen-Strukturanalyse^[5] bestätigt (Abb. 1).

Der bicyclische Phosphoranid-Ligand, dessen N-Brückenkopf eine angenähert planare Umgebung hat (Summe der Bindungswinkel $345 \pm 5^\circ$), steht nahezu senkrecht zum C_5H_5 -Ring. Die P—N-Bindungslänge (1.69(5) Å) entspricht der Erwartung, wenn das N-Atom in äquatorialer Position an ein bipyramidal pentakoordiniertes P-Atom gebunden ist^[6]. Der

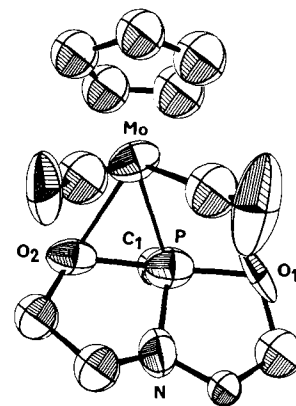


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (3) im Kristall; von der an das Phosphoratombundenen Phenylgruppe ist nur C-1 wiedergegeben (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

P—O2-Abstand (1.893(4) Å) im koordinierten Fünfring ist 0.24 Å länger als P—O1 im nicht koordinierten Ring. Der P—Mo-Abstand (2.375(2) Å) ist 0.07–0.14 Å kürzer als in Komplexen mit der Struktureinheit $C_5H_5MoPR_3$ (R = OCH₃, C₆H₅)^[7], was mit der Radiusabnahme beim Übergang vom dreifach zum fünffach koordinierten Phosphor interpretiert werden kann.

Arbeitsvorschrift

Eine äquimolare Mischung von PF_6^- -Salz (2) (630 mg, 1.1 mmol) und CH_3Li (0.7 ml einer 1.6 M Lösung in Diethylether) in 50 ml Tetrahydrofuran wird 60 min bei 60 °C gerührt. Nach Einengen wird der ölige Rückstand in 20 ml Ether aufgenommen und filtriert. Chromatographie an SiO_2 (Säule 20 × 2 cm) mit Ether ergibt (3) als orange Zone (Ausbeute 100 mg, 21%). Rotorange Kristalle (Zers. 86 °C)^[8] können aus Ether/Pentan erhalten werden.

Eingegangen am 24. April 1980 [Z 719]

- [1] G. Wittig, A. Maercker, J. Organomet. Chem. 8, 491 (1967).
- [2] I. Granoth, J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc. 100, 7434 (1978); 101, 4623 (1979).
- [3] B. Garrigues, M. Koenig, A. Munoz, Tetrahedron Lett. 1979, 4205.
- [4] a) D. Bondoux, I. Tkatchenko, D. Houalla, R. Wolf, C. Pradat, J. G. Riess, B. F. Mentzen, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 1022; C. Pradat, J. G. Riess, D. Bondoux, B. F. Mentzen, I. Tkatchenko, D. Houalla, J. Am. Chem. Soc. 101, 2234 (1979); b) J. Wachter, F. Jeanneaux, J. G. Riess, Inorg. Chem. 19, 2169 (1980).
- [5] Monokline Kristalle, Raumgruppe $P2_1/c$, mit $a = 12.280(3)$, $b = 8.185(2)$, $c = 18.263(7)$ Å, $\beta = 108.07(2)^\circ$, $V = 1745.2$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.63$ g · cm⁻³, $Z = 4$. Von 3689 gemessenen Reflexen (MoK_{α} -Strahlung) wurden 516 zur Verfeinerung der Struktur herangezogen; $R = 5.7\%$.
- [6] R. A. Shaw, Phosphorus Sulfur 4, 701 (1978).
- [7] M. G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner, J. Doppelberger, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 1664.
- [8] Das 70eV-Massenspektrum zeigt als größte Bruchstücke $[M-CO]^+$, $[M-CO-C_6H_5]^+$ und $[M-2CO]^+$. Das Molekül tritt im FD-Spektrum auf (Varian 311 A). Wir danken Dr. K. K. Mayer und E. Fischer für die Messungen.

Synthese eines Borato(phosphoniomethanid)(phosphoniooxid)-Liganden und seiner berylliumorganischen Komplexverbindung^[**]

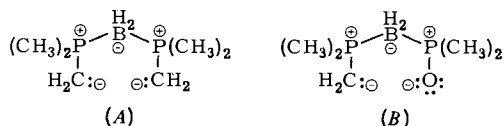
Von Hubert Schmidbaur und Erwin Weiß^[*]

Einführung von Onium-Zentren in elementorganische Liganden bewirkt eine drastische Veränderung der Komplex-

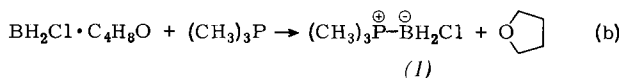
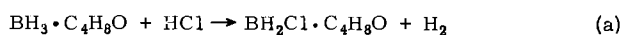
[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. E. Weiß
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der Hoechst AG unterstützt.

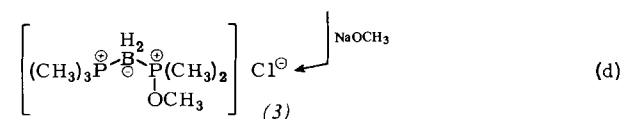
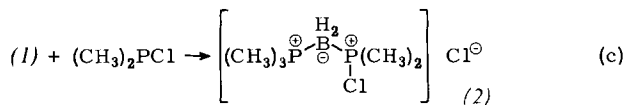
bildungseigenschaften, wie sie z. B. in zahlreichen Koordinationsverbindungen der Phosphor-Ylide zum Ausdruck kommt^[1]. Die starke σ -Donorwirkung in Abwesenheit effektiver Rückbindung führt zu besonders hohen Elektronendichten am Zentralatom. Auch beim Boratobis(phosphoniummethanid)-Liganden (A) mit seinen durchgehend alternierenden Ladungen sind diese Effekte feststellbar^[2,3]. Es bestand daher Interesse an einem verwandten Chelatbildner, bei dem eine der beiden CH_2 -Funktionen durch ein stark elektronegatives Donoratom ersetzt ist. Wir berichten nun über die Synthese des zweizähligen Liganden (B), seine Vorstufen und einen typischen Komplex.



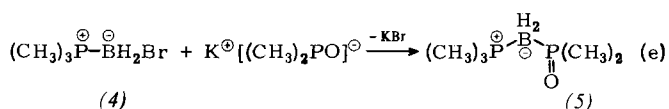
Auf dem durch die Schritte (a) und (b) skizzierten Weg (vgl. Arbeitsvorschrift) ist Trimethylphosphan-chlorboran (1)^[4] leicht zugänglich; Ausbeute 96%; $\text{Fp} = 73^\circ\text{C}$; $\nu(\text{BH}_2) = 2395$ und 2420 cm^{-1} ; $\delta(\text{P}) = -11.1$, q, $J(\text{PB}) = 81\text{ Hz}$.



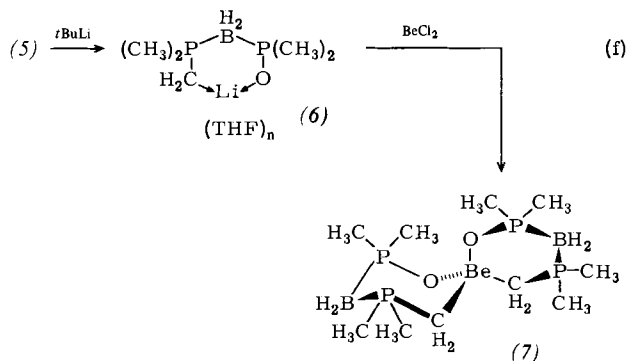
Ohne Lösungsmittel entsteht aus (1) und Chlordimethylphosphan bei 70°C das Boratobis(phosphonium)-Salz (2); Ausbeute 71%; $\text{Fp} = 84^\circ\text{C}$; $\nu(\text{BH}_2) = 2400$ und 2440 cm^{-1} ; $\delta(\text{PC}_3) = -9.05$, $^1J(\text{PB}) = 89\text{ Hz}$, $\delta(\text{PC}_2\text{Cl}) = 90.0$, $^1J(\text{PB}) = 98\text{ Hz}$. Die P—Cl-Funktion von (2) reagiert im Schritt (d) mit Natrium-methoxid zum Derivat (3); Ausbeute 90%; $\text{Fp} = 130^\circ\text{C}$ (Zers.); $\nu(\text{BH}_2) = 2380$ und 2420 cm^{-1} ; $\delta(\text{PC}_3) = -7.96$, $^1J(\text{PB}) = 79\text{ Hz}$, $\delta(\text{PC}_2\text{O}) = 104.17$, $^1J(\text{PB}) = 101\text{ Hz}$.



Hydrolyse von (2) oder (3) mit Wasser oder Alkalilauge liefert nur geringe Mengen eines Oxids (5), hingegen führt die Reaktion (e) des leicht zugänglichen^[5] Brom-Analogons von (1) mit dem Kalium-Salz der Dimethylphosphinigsäure direkt zum neutralen Oxid (5); Ausbeute 82%; $\text{Fp} = 79^\circ\text{C}$; $\nu(\text{BH}_2) = 2360\text{--}2395$, $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1120\text{ cm}^{-1}$; $\delta(\text{PC}_3) = -5.45$, $^1J(\text{PB}) = 79\text{ Hz}$, $\delta(\text{PC}_2\text{O}) = 50.22$, $^1J(\text{PB}) = 123\text{ Hz}$; $m/e = 166\text{ (M}^+)$.



(5) läßt sich mit *tert*-Butyllithium bei -78°C in Tetrahydrofuran (THF)/Pentan metallieren, wobei unter Alkanabspaltung der Lithiumkomplex (6) entsteht. (6) muß nicht solvfrei isoliert, sondern kann in situ mit Metallhalogeniden weiter umgesetzt werden. So erhält man z. B. mit BeCl_2 den spirocyclischen Berylliumkomplex (7), $\text{Fp} = 59^\circ\text{C}$, Sublimation bei $60\text{--}100^\circ\text{C}/10^{-4}\text{ Torr}$. Die farblosen, wenig luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle sind in polaren aprotischen Solventien löslich.



Im Massenspektrum tritt das Molekülion als Basis-Isotopenmuster auf ($m/e = 339$, $2 \times ^{11}\text{B}$). Im IR-Spektrum ist $\nu(\text{P}=\text{O})$ aufgrund der Metallkoordination auf 1065 cm^{-1} reduziert. Die Phosphoratome sind erwartungsgemäß paarweise nicht äquivalent: $\delta(\text{PC}_3) = -5.07$, qd, $^1J(\text{PB}) = 95$, $^2J(\text{PP}) = 15\text{ Hz}$; $\delta(\text{PC}_2\text{O}) = 63.62$, qd, $^1J(\text{PB}) = 107$, $^2J(\text{PP}) = 15\text{ Hz}$. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum ergeben die aus der Symmetrie ableitbaren Sätze von Dublettsignalen. Insbesondere das ^{13}C -NMR-Spektrum weist die auch an Modellen erkennliche Nichtäquivalenz der beiden CH_3 -Gruppen an jedem P-Atom nach. Im festen Zustand tritt beim Lagern bei Raumtemperatur Oligomerisation von (7) ein, so daß gealterte Präparate nicht mehr flüchtig sind.

Die Liganden (B) des Komplexes (7) entsprechen damit dem isoelektronischen^[2,3,7] Chelat-Typ (A), begünstigen aber die Komplexbildung mit hoch geladenen, kleinen und schwer polarisierbaren („harten“) Metallzentren. Beryllium ist dafür eines der geeignetsten Beispiele.

Arbeitsvorschrift

Vereinigung äquimolarer Mengen von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ in überschüssigem THF und etherischem HCl bei -20°C führt unter H_2 -Entwicklung zu einer klaren Lösung von $\text{H}_2\text{BCl} \cdot \text{THF}$, die bei 0°C mit einem Äquivalent $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ quantitativ zu (1) umgesetzt wird. Das Produkt ist aus Ether/Pentan kristallisierbar. – Aus 8.2 g (1) entsteht bei Zugabe von 6.32 g $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ (je 66 mmol) und Erhitzen auf 70°C (ohne Solvens) das Salz (2), das zur Reinigung in CH_2Cl_2 aufgenommen und nach Filtration unter Zugabe von Ether bei -30°C kristallisiert wird (11.2 g; 71%). – 1.97 g (2) ergeben mit 0.48 g NaOCH_3 (je 8.92 mmol) in THF bei $0\text{--}20^\circ\text{C}$ das Methoxyderivat (3), das nach 16 h durch Abziehen des Solvens, Aufnehmen in CH_2Cl_2 , Filtration und Zugabe von Ether zum Filtrat bei -30°C kristallisierbar ist (1.74 g; 90%).

$(\text{CH}_3)_3\text{P}^+\text{---}\text{B}^-\text{H}_2\text{Br}$ wird in bekannter Weise in $(\text{CH}_3)_3\text{P}^+\text{---}\text{B}^-\text{H}_2\text{Br}$ umgewandelt^[5]. 10.3 g (61.2 mmol) des Produkts (4) werden bei 0°C in THF mit $\text{K}[(\text{CH}_3)_2\text{PO}]$ – aus 4.78 g $(\text{CH}_3)_2\text{POH}$ ^[6] und 2.46 g KH (je 61.24 mmol) in 100 ml THF bei 0°C frisch bereitete, aber nicht isoliert – umgesetzt. Nach Filtration von KBr kann (5) bei -30°C aus Ether/Pentan kristallisiert werden (8.3 g; 82%).

Zu 0.96 g (5.78 mmol) (5) in 10 ml THF gibt man bei -78°C die äquivalente Menge *t*BuLi (in Pentan) und nach 1 h Rühren 0.23 g (2.89 mmol) BeCl_2 . Nach 16 h wird bei Raumtemperatur das Solvens abgezogen, durch Toluol ersetzt, filtriert und schließlich der aus dem Filtrat gewonnene Rückstand sublimiert (0.11 g; 11%).

Von allen Verbindungen liegen Elementaranalysendaten sowie ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR- und Massenspektren vor.

Eingegangen am 22. Oktober 1980 [Z 720]

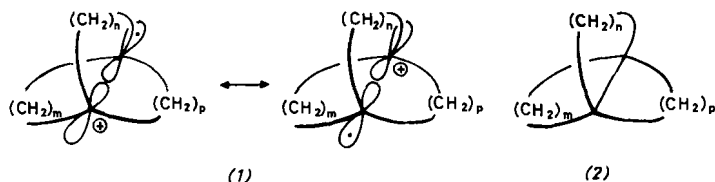
- [1] H. Schmidbaur, *Pure Appl. Chem.* 50, 19 (1978); 52, 1057 (1980).
- [2] H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* 200, 287 (1980).
- [3] H. Schmidbaur, G. Müller, U. Schubert, O. Orama, *Angew. Chem.* 90, 126 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 126 (1978); G. Müller, U. Schubert, O. Orama, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 112, 3302 (1979); H. Schmidbaur, G. Müller, K. C. Dash, B. Milewski-Mahrla, *ibid.* 114, 441 (1981).
- [4] Versuche zur Herstellung dieser Verbindung aus $(\text{CH}_3)_3\text{PBH}_3$ und HCl oder Cl_2 ergaben nur unreine Produkte: H. H. Sisler, M. A. Mathur, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39, 1745 (1977).
- [5] G. Müller, Diplomarbeit, Technische Universität München 1977; vgl. auch [3, 4].
- [6] Herstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{POH}$ nach H.-J. Kleiner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 751. Umwandlung in das Kaliumsalz mit KH in Tetrahydrofuran.
- [7] H. Schmidbaur, G. Müller, *Monatsh. Chem.* 111, 1233 (1980).

σ -Gerüst-Radikalkationen – ein neuer Typ reaktiver Zwischenstufen^[**]

Von Peter Göltz und Armin de Meijere^[*]

Professor Hans Herloff Inhoffen
zum 75. Geburtstag gewidmet

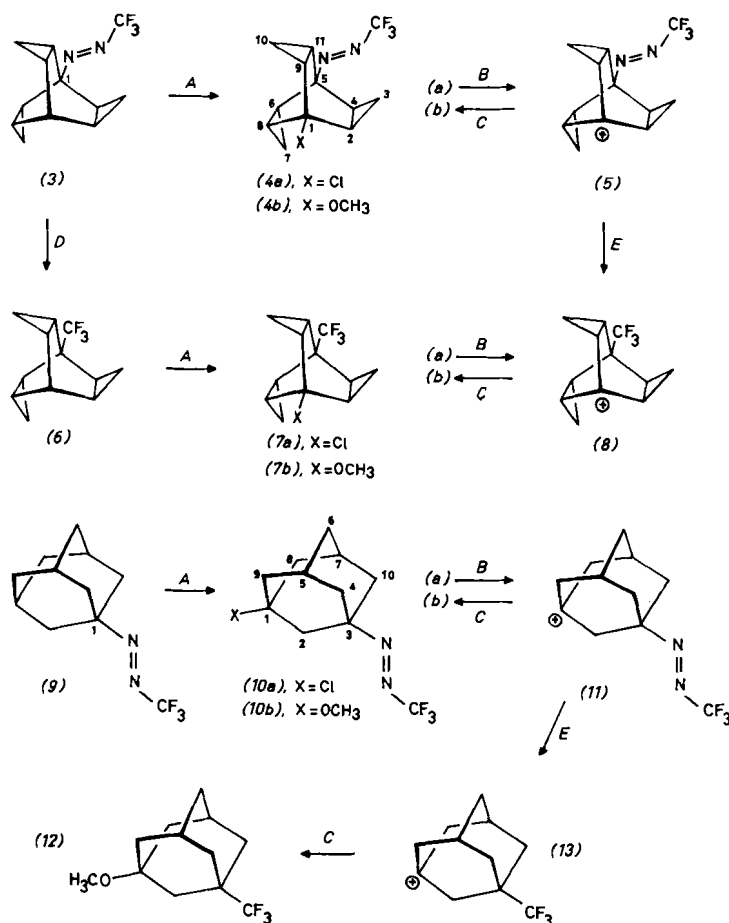
In polycyclischen Systemen, die ein Carbeniumion- und ein Radikalzentrum an je einem Brückenkopf enthalten, könnte eine Wechselwirkung zwischen den beiden Zentren zu einer Delokalisierung des einsamen Elektrons führen. Solche Radikalkationen (1) entsprechen dann Propellanen



(2), deren für die zentrale Bindung maßgebendes Molekülorbital mit nur einem Elektron besetzt ist.

Obwohl bereits zahlreiche Propellane^[1], Brückenkopfcarbeniumionen^[2] und auch Brückenkopfradikale^[3] erzeugt und untersucht worden sind, ist noch kein Beispiel des Typs (1) beschrieben; bisher wurden lediglich semiempirische quantenchemische Rechnungen für ein solches System erwähnt^[4].

Wir berichten hier über eine neue allgemeine Methode, nach der Radikalkationen von Kohlenwasserstoffen mit reinem σ -Bindungsgerüst erzeugt werden können. Als Vorläufer für derartige Spezies kommen polycyclische Moleküle in Betracht, die je eine „nucleofuge“ und eine „radikofuge“ Abgangsgruppe an zwei Brückenkopfspositionen enthalten. Die Trifluormethylazo-Gruppe ist als radikofuge Abgangsgruppe besonders gut geeignet. So ließen sich die Trifluor-



methylazo-Derivate^[5] des Trishomobarrelens (3) und Adamantans (9) wegen ihrer relativ hohen Photostabilität mit

Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten (δ -Werte, TMS int.) sowie Schmelzpunkte der neuen Trishomobarrelen- und Adamantan-Derivate. Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und IR-Spektren.

(3), ^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$): 2.44 (q, 5-H), 0.90 (m, 2, 8, 9-H), 0.66 (m, 4, 6, 11-H; 3, 7, 10- H_{endo}), 0.18 (m, 3, 7, 10- H_{exo}); ^{13}C -NMR (CDCl_3): 74.5 (C-1), 23.6 (C-5), 13.8 (C-2, 8, 9), 11.0 (C-4, 6, 11), 1.5 (C-3, 7, 10), 121.15 (q, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 274.6$ Hz)
(4a), $\text{Fp} = 91^{\circ}\text{C}$: ^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$): 1.09 (m, 3, 7, 10- H_{endo}), 4, 6, 11-H), 0.87 (m, 2, 8, 9-H), 0.36 (m, 3, 7, 10- H_{exo}); ^{13}C -NMR (CDCl_3): 72.1 (C-5), 66.6 (C-1), 20.3 (C-2, 8, 9), 17.4 (C-4, 6, 11), 2.2 (C-3, 7, 10), 120.6 (q, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 275.0$ Hz)
(4b), ^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$): 3.31 (s, OCH_3), 0.80–1.15 (m, 2, 8, 9-H; 3, 7, 10- H_{endo}), 4, 6, 11-H); 0.24–0.51 (m, 3, 7, 10- H_{exo})
(5), ^1H -NMR ($\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SbF}_5/\text{TMS}$): 3.60–3.92 (m, 6H); 3.21–3.50 (m, 3H); 2.36–2.64 (m, 3H); ^{13}C -NMR ($\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SbF}_5/\text{TMS}$): 296.7 (C-1), 71.5 (C-2, 8, 9), 67.3 (C-5), 41.6 (C-4, 6, 11), 13.8 (C-3, 7, 10), 119.8 (q, CF_3)
(6), ^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$): 2.42 (q, 5-H), 0.89 (m, 2, 8, 9-H), 0.60 (m, 3, 7, 10- H_{endo}), 4, 6, 11-H), 0.17 (3, 7, 10- H_{exo}); ^{13}C -NMR (CDCl_3): 128.2 (q, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 279.1$ Hz), 39.1 (q, C-1, $^2J_{\text{CF}} = 27.3$ Hz), 22.5 (q, C-5, $^5J_{\text{CF}} = 0.5$ Hz), 9.75 (q, C-2, 8, 9, $^3J_{\text{CF}} = 2.8$ Hz), 9.5 (s, C-4, 6, 11), 1.1 (s, C-3, 7, 10)
(7a), $\text{Fp} = 115$ – 116°C : ^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$): 0.74–1.26 (m, 2, 4, 6, 8, 9, 11-H; 3, 7, 10- H_{endo}), 0.29–0.57 (m, 3, 7, 10- H_{exo}); ^{13}C -NMR (CDCl_3): 128.3 (q, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 279.5$ Hz), 66.3 (q, C-1, $^2J_{\text{CF}} = 0.8$ Hz), 38.0 (q, C-5, $^2J_{\text{CF}} = 29$ Hz), 18.5 (s, C-2, 8, 9), 13.3 (q, C-4, 6, 11, $^3J_{\text{CF}} = 2.74$ Hz), 1.4 (s, C-3, 7, 10)
(7b), ^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$): 3.26 (s, OCH_3), 0.84–1.01 (m, 3, 7, 10- H_{endo}), 0.61–0.79 (m, 2, 4, 6, 8, 9, 11-H); 0.12–0.31 (m, 3, 7, 10- H_{exo})
(8), ^{13}C -NMR (CDCl_3): 299.7 (s, C-1), 74.5 (s, C-2, 8, 9), 42.9 (s, C-4, 6, 11), 13.9 (C-3, 7, 10); C-5 und CF_3 waren zu schwach

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. P. Göltz
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Shell Chemie unterstützt.