

2.876(4) Å. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51003, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

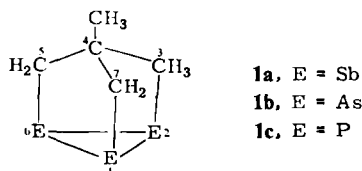
- [9] B. Morosin, A. Narath, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 1958.
 [10] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.
 [11] P. A. Renes, C. H. MacGillavry, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **64** (1945) 275.

Synthese eines all-cis-Organocyclotriphosphans (P₃-Nortricyclans) und dessen Pentacarbonylchrom-Komplexes**

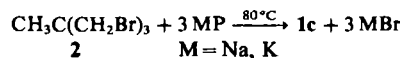
Von Jochen Ellermann* und Alfons A. M. Demuth

Professor Ekkehard Lindner zum 50. Geburtstag gewidmet

Bereits früher berichteten wir über die einen Sb₃- bzw. As₃-Ring enthaltenden Nortricyclane **1a**^[1] und **1b**^[2]. Für die Komplexchemie ist die homologe Phosphorverbindung **1c** von besonderem Interesse, denn von den strukturanalogen Hetero-Nortricyclanen P(SiMe₃)₃P₃^[3] und (Me₃Si)₃P₇^[4] zeigt das zweite überraschenderweise keine Koordinationsstendenzen^[5].



Während **1a, b** aus CH₃C(CH₂EPh₂)₃ (E = Sb, As) durch selektive Abspaltung der Phenylgruppen mit HCl bzw. HI und Reduktion der primär gebildeten Produkte CH₃C(CH₂SbCl₂)₃ bzw. CH₃C(CH₂AsI₂)₃ mit Natrium zugänglich sind, kann diese Methode für die Herstellung von **1c** nicht angewendet werden, da CH₃C(CH₂PPh₂)₃ mit Halogenwasserstoffen nicht unter selektiver Phenylgruppenabspaltung reagiert^[6]. Daher wurde 4-Methyl-1,2,6-triphospha-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan **1c** in einer Eintopfreaktion aus 1,3-Dibrom-2-brommethyl-2-methyl-propan **2** und NaP/KP^[7] in siedendem Monoglyme synthetisiert.



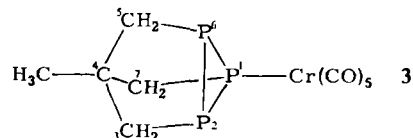
Zusammensetzung und Struktur des farblosen, kristallinen **1c** sind elementaranalytisch und spektroskopisch (¹H- und ³¹P-NMR, Raman, MS (FD, EI)^[8]) gesichert. Das nur in Lösung stark oxidationsempfindliche **1c** ist sublimierbar und in Tetrahydrofuran (THF) sowie Di- und Trichlormethan gut, in Benzol, Diethylether und Heptan mäßig, in Methanol kaum und in Aceton und Wasser überhaupt nicht löslich. Das ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS int.) von **1c** zeigt zwei Singulets bei δ = 1.30 (6 H, CH₂) und 1.50 (3 H, CH₃); im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (rel. 85proz. H₃PO₄) tritt nur ein Singulett bei δ = -203.7 auf. Die stärkste Bande des Raman-Spektrums einer Lösung von **1c** in CH₂Cl₂ (530 (p) cm⁻¹) ist der Valenzschwingung

[*] Prof. Dr. J. Ellermann, A. A. M. Demuth
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Beiträge zur Chemie polyfunktioneller Moleküle, 84. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt. - 83. Mitteilung: J. Ellermann, G. Szucsanyi, *Chem. Ber.*, im Druck.

A₁ des P₃-Rings zuzuordnen; die mittelstarke Bande bei 394 (dp) cm⁻¹ [IR (KBr): 394 (m) cm⁻¹] rührt unter Annahme von C_{3v}-Molekülsymmetrie von der ν(P₃)-Schwingung (E) her.

Mit Cr(CO)₅·thf, das aus Hexacarbonylchrom(0) durch UV-Bestrahlung in THF entsteht, reagiert **1c** im Molverhältnis 1 : 1 zum Komplex **3** (Molekülsymmetrie: C_s, lokale Symmetrie der PCr(CO)₅-Gruppe: C_{4v})^[9].



Bei der η¹-Koordination von **1c** an Cr(CO)₅ wird im Raman-Spektrum die ν(P₃)-Bande (E) bei 394 cm⁻¹ aufgespalten [391 (vs, p) und 403 (m, dp) cm⁻¹, A' + A'']; gleichzeitig tritt eine neue Bande mittlerer Intensität bei 179 (p) cm⁻¹ auf, die wir der Cr-P-Valenzschwingung zuordnen. Durch die Koordination nur eines P-Atoms zeigt das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum^[9] von **3** acht Linien eines AB₂-Systems, das den A₂B-Systemen der Cyclotriphosphane mit C_s-Symmetrie^[10] entspricht.

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen werden unter Stickstoff und in wasserfreien Lösungsmitteln ausgeführt. - **1c**: 18.9 mL (542 mmol) Na/K-Legierung werden unter starkem Rühren direkt in die auf 80°C erwärmte Suspension von 15.2 g (492 mmol) weißem Phosphor in 300 mL Monoglyme getropft. Nach 3 h bei 80°C werden 24.8 mL (164 mmol) **2** unter Rückfluß zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels wird **1c** sublimativ abgetrennt und aus THF umkristallisiert: Ausbeute 2.5 g (9.4%), farblose Kristalle, Fp = 128°C. - **3**: 455 mg (2.07 mmol) Cr(CO)₅ werden in 50 mL THF unter Rühren 3 h mit UV-Licht bestrahlt, die Lösung wird dann innerhalb 5 min zu 290 mg (1.79 mmol) **1c** in 20 mL THF getropft. Nach 1 h Rühren bei 20°C zieht man das Solvens ab und sublimiert unumgesetztes Cr(CO)₅ bei 70°C und 1 Pa ab. Den verbleibenden Feststoff nimmt man in 5 mL CH₂Cl₂ auf und filtriert von Unlöslichem ab. Die gelbe Lösung wird bis fast zur Trockne eingeengt, ausgefallenes **3** wird mit 2 mL Pentan und 0.4 mL CH₂Cl₂ unter Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen auf -20°C kristallisiert **3** analysenrein aus: Ausbeute 201 mg (32%), gelbe Kristalle, Fp = 100°C.

Eingegangen am 17. Mai,
 in veränderter Fassung am 13. Juli 1984 [Z 838]

- [1] J. Ellermann, A. Veit, *Angew. Chem.* **94** (1982) 377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 375; Röntgen-Strukturanalyse: H. Burzlaff, E. Köck, A. Veit, J. Ellermann, unveröffentlicht.
 [2] G. Thiele, G. Zoubek, H. A. Lindner, J. Ellermann, *Angew. Chem.* **90** (1978) 133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 135, zit. Lit.
 [3] G. Fritz, R. Uhlmann, K. D. Hoppe, W. Hönlé, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491** (1982) 83.
 [4] G. Fritz, J. Härer, K. H. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487** (1982) 44.
 [5] G. Fritz, *Comm. Inorg. Chem.* **1** (1982) 353; H. G. von Schnering, A. Simon, *Abh. Rhein.-Westf. Akad. Wiss. N 325* (1984) 26, zit. Lit.
 [6] J. Ellermann, K. M. Wojak, unveröffentlicht; K. M. Wojak, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1976.
 [7] G. Fritz, W. Hölderich, *Naturwissenschaften* **62** (1975) 573.
 [8] MS: m/z 162 (M⁺, 100%), 147 (M⁺ - CH₃, 5), 117 (M⁺ - CH₂P, 6), 116 (M⁺ - CH₃P, 5), 107 (CH₂P₃, 5), 100 (M⁺ - P₂, 20), 93 (P₃, 6), 85 (C(CH₂)₃P, 11), 75 (CHP₂, 6), 69 (CH₃C(CH₂)₃, 6), 55 (CH₃C(CH₂)₂, 11), 45 (CH₂P, 6).
 [9] MS: m/z 354 (M⁺, 17%), 214 (M⁺ - 5 CO, sukzessiv, 94), 162 (**1c**, 6), 145 (CrP₃, 2), 114 (CrP₂, 8), 80 (CrCO, 6), 52 (Cr, 100). Die Angaben sind auf ⁵²Cr bezogen. Die Isotopenmuster entsprechen den Erwartungen. IR (KBr): 2065, 1988, 1960, 1927, 1905; (CH₂Cl₂): 2065, 1992, 1947 cm⁻¹ (CO). Raman (fest): 2063, 1987, 1976, 1941, 1930 (CO); 557, 411, 398 (P₃); 184 (CrP); (CH₂Cl₂): 2066 p(A₁), 1989 dp(B₁), 1935 dp(E) (CO); 555 p(A'), 403 dp(A'), 391 p(A') (P₃); 179 p(A') (CrP) cm⁻¹. ¹H{³¹P}-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 1.50 (s, CH₃), δ(A) = 1.60, δ(B) = 1.46 (AB-System, J(AB) = 13.8 Hz, 3,5-CH₂), 1.70 (s, 7-CH₂); ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, H₃PO₄ ext.): δ(A) = -93.0, δ(B) = -209.2 (AB₂-System, J(AB) = 220 Hz), A ≡ P1, B ≡ P2,3.
 [10] M. Baudler, J. Hahn, E. Clef, *Z. Naturforsch. B* **39** (1984) 438.