

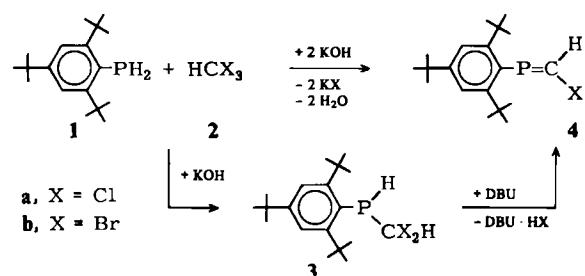
- [1] O. Graalmann, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.  
 [2] J. Haiduc: *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interscience, London 1970.  
 [3] 2: Farbloser Feststoff; sublimiert bei 40°C/0.01 Torr; Fp=94°C; FI-MS: m/z 175 (M<sup>+</sup>); IR (Nujol [cm<sup>-1</sup>]): 3700 (OH), 3400, 3320 (NH<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): δ=0.43 (NH<sub>2</sub>), 1.03 (tBu), 2.28 (OH); <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): δ= -3.84.  
 [4] 3: Farbloser Feststoff; umkristallisiert aus n-Hexan; Fp=214°C; MS (70 eV): m/z 667 (13%, M<sup>+</sup> - tBu); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): δ=0.28 (NH<sub>2</sub>), 1.12 (tBu); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): δ=20.57 (SiC), 29.32 (SiCC); <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): δ= -10.08.  
 [5] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 79.  
 [6] R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2617.  
 [7] E. Weiss, K. Hoffmann, H.-F. Grützmacher, *Chem. Ber.* 103 (1970) 1190.  
 [8] Kristallstrukturuntersuchung: Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung (λ = 71.069 pm), Raumtemperatur, Abmessungen des Kristalls: 0.46–0.58–0.67 mm<sup>3</sup>, 6830 Reflexe 7<2θ<45°, davon 3243 symmetrieeunabhängige mit I>4σ(I), direkte Methoden. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Methylwasserstoffatome wurden geometrisch positioniert (Abstand C–H 96 pm, Winkel H–C–H 109.5°, U(H)=1.2 U<sub>eq</sub>(C), U<sub>eq</sub>(C)=1/3 (Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors)). Die NH<sub>2</sub>-Wasserstoffatome konnten in einer Differenz-Fourier-Analyse andeutungsweise gefunden werden, wurden aber in der Verfeinerung vernachlässigt. Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n, Z=16 (vier Tetramere in der Elementarzelle), a=1306.2(1), b=1950.4(2), c=1833.0(2) pm, β=94.67(2)°, μ(Mo<sub>Kα</sub>)=0.152 mm<sup>-1</sup>, R=0.076, R<sub>w</sub>=0.061 (w<sup>-1</sup>=(σ<sup>2</sup>F+0.0001F<sup>2</sup>)). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51099, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Einfache Synthese von Phosphaalkenen durch phosphorane Isocyanid-Reaktion und atypische Kristallstruktur eines Tetracarbonylphosphaalkeneisen-Komplexes\*\*

Von Rolf Appel\*, Carl Casser, Michael Immenkappel und Falk Knoch

In den letzten Jahren wurde mehrfach über die Synthesemöglichkeiten von Phosphaalkenen berichtet<sup>[1]</sup>. In Anlehnung an die seit langem bekannte Isocyanidreaktion fanden wir nun eine weitere einfache Synthese von bisher nicht zugänglichen Phosphaalkenen, die am Kohlenstoff Wasserstoff- und Halogenatome tragen.

Das stabile 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphan 1 reagiert mit Trihalogenmethan HCX<sub>3</sub> 2a,b in Gegenwart von Kaliumhydroxid glatt zu den Phosphaalkenen 4a,b. Bei der spektroskopischen Verfolgung der Reaktion lassen sich die aus dem in situ erzeugten Dihalogencarben und 1 gebildeten Phosphane 3a,b eindeutig nachweisen. Zugabe

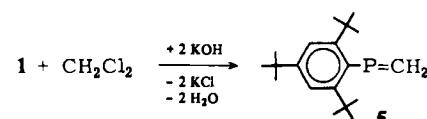


[\*] Prof. Dr. R. Appel, C. Casser, M. Immenkappel, F. Knoch  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1  
 [\*\*] Niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen, 34. Mitteilung. – 33. Mitteilung: [2].

von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) überführt sie quantitativ in 4a,b.

Im Rohprodukt liegen 4a,b als Gemisch der *E/Z*-Isomere vor, von denen jeweils eines nach chromatographischer Reinigung aus Acetonitril/Toluol (2:1) isoliert werden konnte. Bei 4b handelt es sich nach spektroskopischen Befunden um das Isomer, welches bei der von uns kürzlich beschriebenen alternativen Synthese nur in geringer Konzentration anfiel<sup>[2]</sup>. Damit ist es erstmals gelungen, von einem Phosphaalken beide Isomere rein zu isolieren. NMR-Daten<sup>[3]</sup>, Elementaranalysen und hochauflöste Massenspektren stehen mit den Strukturen in Einklang. Versuche, aus 4a,b durch  $\alpha$ -Eliminierung von Halogenwasserstoff das phosphoranaloge Isocyanid herzustellen, schlugen fehl.

Bei der analog durchgeführten Reaktion von 1 mit Dichlormethan entsteht Methylen(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphan 5 als farblose Kristalle. 5 wurde bereits 1982 durch thermische Eliminierung von Chlortrimethylsilan erhalten<sup>[4]</sup>, konnte aber im Produktgemisch nur <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.



Phosphaalkene können an Übergangsmetallzentren koordiniert werden. Die Röntgen-Strukturanalyse von Tetracarbonyl[2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl]- $\alpha$ -trimethylsilylbenzyliden)phosphan)eisen(0) 6<sup>[2,5]</sup> zeigt eine ungewöhnliche, trigonal-bipyramidale Struktur mit dem  $\eta^1$ -gebundenen Phosphaalken-Liganden in der axialen Position.

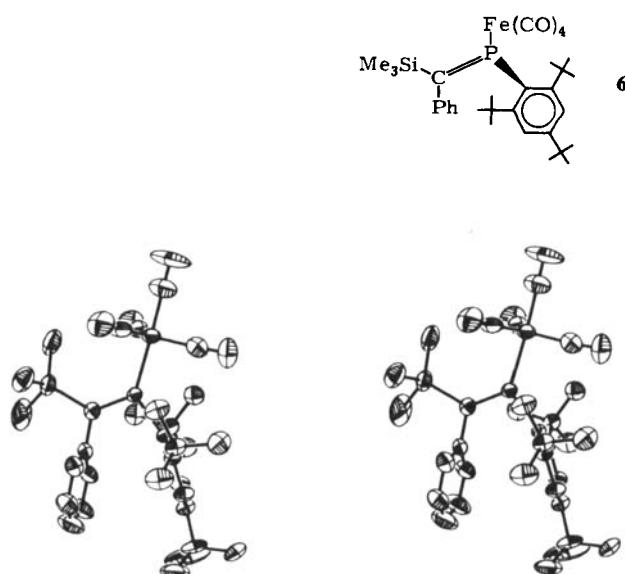


Abb. 1. Stereobild der Molekülstruktur von 6 im Kristall [5].

Nach der Raumerfüllung sollte sich dieser Ligand wegen der größeren Bindungswinkel (120°) in äquatorialer und nicht in axialer (90°) Stellung befinden, wie das auch bei dem kürzlich beschriebenen Carbonyleisen-Komplex mit einem Phosphaalken-Liganden<sup>[6]</sup> und einer Tetracarbonyleisen-Verbindung mit dem sehr sperrigen Diphosphhen-Liganden<sup>[7]</sup> gefunden wurde.

## Arbeitsvorschrift

**4a, b:** Zu einer Lösung von 2.78 g (10 mmol) **1** und 20 mmol **2a, b** in 30 mL Tetrahydrofuran werden 2.5 g getrocknetes und gepulvertes KOH gegeben. Nach der exothermen Reaktion wird noch 24 h gerührt. Zum quantitativen Umsatz (<sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle) wird die Lösung mit 1-1.5 mL DBU versetzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand in 50 mL *n*-Pentan aufgenommen. Nach Abfiltrieren und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch über Silicagel (Laufmittel **4a**: *n*-Hexan, **4b**: Essigsäureethylester) gereinigt. Der so erhaltene weiße Feststoff wird aus Acetonitril/Toluol (2:1) umkristallisiert. **4a**: Fp = 103, **4b**: Fp = 108°C. Ausbeute **4a**: 1.02 g, **4b**: 0.5 g.

**5:** 2.78 g (10 mmol) **1** werden in 30 mL Dichlormethan gelöst. Zu dieser Lösung werden 2.5 g getrocknetes und gepulvertes KOH gegeben. Nach 3 d Röhren bei 25°C wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 mL *n*-Pentan aufgenommen und von den unlöslichen Salzen abgetrennt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der feste Rückstand aus Acetonitril/Toluol (2:1) umkristallisiert. Fp = 80°C. Ausbeute: 1.85 g.

Ein gegangen am 25. Juli,  
ergänzt am 28. August 1984 [Z 938, 971]

[1] Übersicht: R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731, zit. Lit.

[2] R. Appel, C. Casser, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4109.

[3] Ausgewählte NMR-Parameter: <sup>31</sup>P-NMR (32.2 MHz, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): **3a**: (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = -24.6 (dd, *J*(PH) = 234.3, *J*(PCH) = 13.8 Hz); **3b**: (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = -16.9 (dd, *J*(PH) = 240.6, *J*(PCH) = 15.2 Hz); **4a**: (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 250.2 (d, *J*(PCH) = 21.9 Hz); **4b**: (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 262.4 (d, *J*(PCH) = 23.9 Hz), **5**: (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 288.6. - <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, TMS int.): **4a**: (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.45 (d, *J*(PCH) = 21.9 Hz, 1H, P=CH); **4b**: (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 1.32 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.52 (s, 18H, CH<sub>3</sub>), 7.40 (d, *J*(PCH) = 23.9 Hz, 1H, P=CH), 7.46 (s, breit, 2H, Ph); **5**: (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 1.32 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.58 (s, 18H, CH<sub>3</sub>), 6.77 (dd, *J*(PCH) = 28.0, *J*(HCH) = 4.2 Hz, 1H, P=CH), 7.05 (dd, *J*(PCH) = 32.8, *J*(HCH) = 4.2 Hz, 1H, P=CH), 7.58 (s, breit, 2H, Ph); - <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20.0 MHz, TMS int.): **4a**:  $\delta$  = 161.1 (d, *J*(P=C) = 40.97 Hz); **4b**:  $\delta$  = 31.3 (s, pCH<sub>3</sub>), 33.8 (d, *J*(PCCCC) = 7.3 Hz, oCH<sub>3</sub>), 35.0 (s, pCCH<sub>3</sub>), 38.1 (s, oCCH<sub>3</sub>), 121.9 (d, *J*(PCCC) = 1.3 Hz, C-3-Ph), 137.3 (d, *J*(PC) = 56.6 Hz, C-1-Ph), 147.6 (d, *J*(P=C) = 49.7 Hz), 150.6 (s, C-4-Ph), 154.1 (d, *J*(PCC) = 2.3 Hz, C-2-Ph); **5**:  $\delta$  = 31.5 (s, pCH<sub>3</sub>), 33.9 (d, *J*(PCCCC) = 7.4 Hz, oCH<sub>3</sub>), 34.9 (s, pCCH<sub>3</sub>), 38.2 (s, oCCH<sub>3</sub>), 121.6 (d, *J*(PCCC) = 1.2 Hz, C-3-Ph), 141.2 (d, *J*(PC) = 58.9 Hz, C-1-Ph), 149.4 (s, C-4-Ph), 153.2 (d, *J*(PCC) = 1.8 Hz, C-2-Ph), 155.8 (d, *J*(P=C) = 38.9 Hz).

[4] K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 488 (1982) 75.

[5] Röntgen-Strukturdaten von **6**: P<sub>2</sub><sub>1</sub>, *a* = 1099.2(2), *b* = 961.0(2), *c* = 1613.7(3) pm,  $\beta$  = 99.65(1) $^\circ$ ,  $V$  = 1680.5(6)  $\cdot$  10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.20 g/cm<sup>3</sup>, *Z* = 2; direkte Methoden (SHELXTL), 4149 Reflexe, *R* = 0.045 (*R<sub>w</sub>* = 0.036). Geometrie: Die Umgebung des P-Atoms ist im Rahmen der Meßgenauigkeit planar. Winkel [ $^\circ$ ]: PFeC(ax) 177.6(2), FeP=C 126.5(2), PFeC(äq) 88-92. Abstände [pm]: PFe 226.3(1), P=C 167.0(4). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51027, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] R. H. Neilson, R. J. Thoma, I. Vickovic, W. H. Watson, *Organometallics* 1984, 1132.

[7] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, F. Ando, T. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7751.

## Oligocyclische Hetarene mit chinoider Struktur; Synthese durch sequenzielle cyclisierende Kondensation\*\*

Von Richard P. Kreher\* und Jürgen Pfister

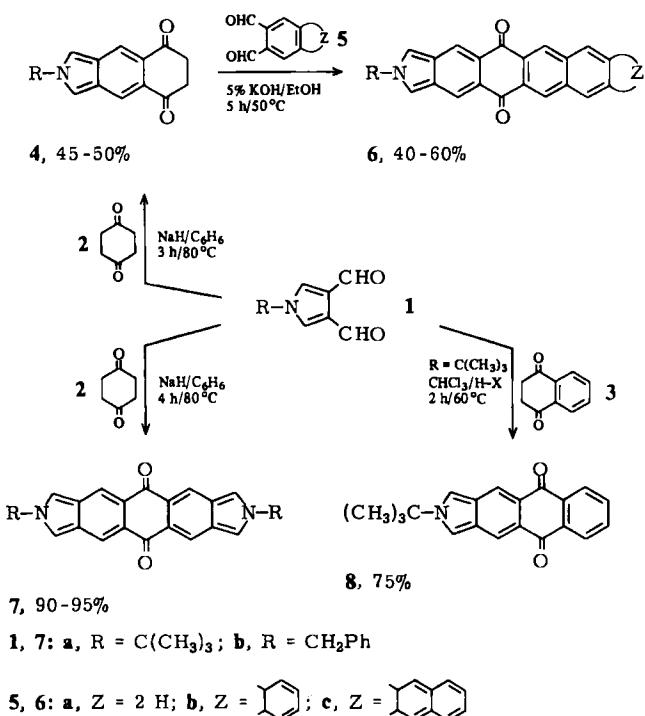
Anellierte 2*H*-Isoindole<sup>[1]</sup> stellen aufgrund der *o*-chinoiden Struktur besondere Anforderungen an die Synthese. Zur rationellen Herstellung von oligocyclischen Hetarenen

[\*] Prof. Dr. R. P. Kreher, Dipl.-Chem. J. Pfister  
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität  
Postfach 50 05 00, D-4600 Dortmund 50

[\*\*] Struktur und Reaktivität von isoanellierten heterocyclischen Systemen mit 4*n*- und (4*n*+2) $\pi$ -Elektronen, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 10. Mitteilung: R. Kreher, K. Mildenberger, *Chem.-Ztg.*, im Druck.

**6, 7** und **8** werden einfach durchführbare und mehrfach anwendbare Syntheseschritte benötigt. Die cyclisierende Kondensation<sup>[2]</sup> von hetero- und carbocyclischen Dicarbaldehyden **1** bzw. **5** mit 1,2-difunktionellen CH-aciden Dicarbonyl-Verbindungen **2**, **3** oder **4** erfüllt nach unseren Ergebnissen diese Voraussetzungen.

Für die 1-Alkyl-1*H*-pyrrol-3,4-dicarbaldehyde **1** wurde ein allgemeines Herstellungsverfahren aus den bequem zugänglichen *N*-Alkyl-*N*-formylglycinen entwickelt<sup>[3-5]</sup>.



**1a** und **1b** sind mit 1,4-Cyclohexandion **2** kondensierbar<sup>[6]</sup>, wenn man Natriumhydrid in wasserfreiem Benzol zur Deprotonierung und Induzierung der zweifachen Wasserabspaltung verwendet. Bei äquimolarem Umsatz lassen sich die primären Kondensationsprodukte **4** isolieren, die nach den spektroskopischen Befunden in der Carbonylform [ $\nu$ (CO) = 1680 cm<sup>-1</sup>] vorliegen; in Trifluoressigsäure bildet sich die tautomere Hydroxyform.

Die Tricyclen **4** sind aufgrund der Carbonylstruktur ideale Komponenten zum Aufbau oligocyclischer (4*n*+2) $\pi$ -Systeme mit *o*- und *p*-chinoider Struktur. Durch Kondensation mit **1** werden erstmals 2*H*-Isoindole **7** zugänglich, die über Carbonylgruppen in 5,6-Stellung [ $\nu$ (CO) = 1660 cm<sup>-1</sup>] verknüpft sind; diese symmetrischen pentacyclischen Hetarene sind präparativ einstufig unmittelbar aus den Edukten **1** und **2** im Molverhältnis 2:1 erhältlich. Die alternative Kondensation von **4** mit den carbocyclischen 1,2-Dicarbaldehyden **5a-c** eröffnet einen Zugang zu den oligocyclischen Hetarenen **6a-c** [ $\nu$ (CO) = 1670 cm<sup>-1</sup>]. Diese topologisch interessanten *N*-Heterocyclen wären mit den bisher üblichen Verfahren<sup>[1]</sup> nur umständlich und aufwendig zu synthetisieren.

Anstelle von **2** kann 1,4-Naphthalindiol eingesetzt werden, das in der Carbonylform **3** als 1,2-difunktionelle CH-acide Komponente reagiert. Durch cyclisierende Kondensation mit **1a** ist das tetracyclische Hetaren **8** [ $\nu$ (CO) = 1650 und 1660 cm<sup>-1</sup>] rationell zugänglich<sup>[7]</sup>.

Die ockerfarbenen bis roten oligocyclischen Hetarene **6a-c** [ $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)$  = 415-525 nm] und **8** [ $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)$  = 465 nm] sind in Trifluoressigsäure und