

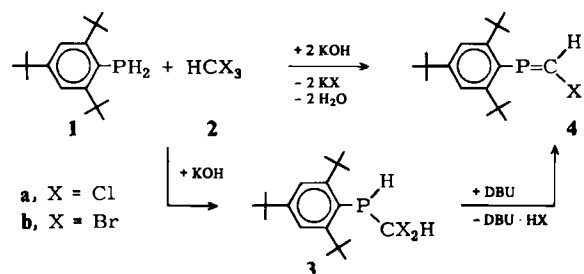
- [1] O. Graalmann, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
 [2] J. Haiduc: *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interscience, London 1970.
 [3] 2: Farbloser Feststoff; sublimiert bei 40°C/0.01 Torr; Fp=94°C; FI-MS: m/z 175 (M^+); IR (Nujol [cm^{-1}]): 3700 (OH), 3400, 3320 (NH_2); ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$, TMS int.): δ =0.43 (NH_2), 1.03 ($t\text{Bu}$), 2.28 (OH); ^{29}Si -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$, TMS int.): δ =-3.84.
 [4] 3: Farbloser Feststoff; umkristallisiert aus *n*-Hexan; Fp=214°C; MS (70 eV): m/z 667 (13%, M^+ - $t\text{Bu}$); ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$, TMS int.): δ =0.28 (NH_2), 1.12 ($t\text{Bu}$); ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$, TMS int.): δ =20.57 (SiC), 29.32 (SiCC₃); ^{29}Si -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$, 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. Grützner, *Chem. Ber.* 103 (1970) 1190.
 [8] Kristallstrukturuntersuchung: Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (λ =71.069 pm), Raumtemperatur, Abmessungen des Kristalls: 0.46-0.58-0.67 mm^3 , 6830 Reflexe $7 < 2\theta < 45^\circ$, davon 3243 symmetrieunabhängige mit $I > 4\sigma(I)$, direkte Methoden. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Methylwasserstoffatome wurden geometrisch positioniert (Abstand C-H 96 pm, Winkel H-C-H 109.5°, $U(\text{H})=1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$, $U_{\text{eq}}(\text{C})=1/3$ (Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors)). Die NH_2 -Wasserstoffatome konnten in einer Differenz-Fourier-Analyse andeutungsweise gefunden werden, wurden aber in der Verfeinerung vernachlässigt. Raumgruppe $P2_1/n$, $Z=16$ (vier Tetramere in der Elementarzelle), $a=1306.2(1)$, $b=1950.4(2)$, $c=1833.0(2)$ pm, $\beta=94.67(2)^\circ$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=0.152 \text{ mm}^{-1}$, $R=0.076$, $R_w=0.061$ ($w^{-1}=(\sigma^2 F + 0.0001 F^2)$). 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 Zeitschriftentitels angefordert werden.

Einfache Synthese von Phosphaalkenen durch phosphoranaloge Isocyanid-Reaktion und atypische Kristallstruktur eines Tetracarbonylphosphaalkeneisen-Komplexes**

Von Rolf Appel*, Carl Casser, Michael Immenkeppel und Falk Knoch

In den letzten Jahren wurde mehrfach über die Synthesemöglichkeiten von Phosphaalkenen berichtet^[1]. 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_3 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



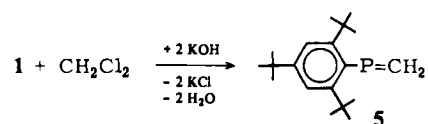
[*] Prof. Dr. R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, F. Knoch
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] 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^[2]. Damit ist es erstmals gelungen, von einem Phosphaalken beide Isomere rein zu isolieren. NMR-Daten^[3], Elementaranalysen und hochaufgelöste Massenspektren stehen mit den Strukturen in Einklang. Versuche, aus 4a,b durch α -Eliminierung von Halogenwasserstoff das phosphoranaloge Isocyanid herzustellen, schlugen fehl.

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



Phosphaalkene können an Übergangsmetallzentren koordiniert werden. Die Röntgen-Strukturanalyse von Tetracarbonyl[2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl]- α -trimethylsilylbenzyliden)phosphan]eisen(o) 6^[2,5] zeigt eine ungewöhnliche, trigonal-bipyramidale Struktur mit dem η^1 -gebundenen Phosphaalken-Liganden in der axialen Position.

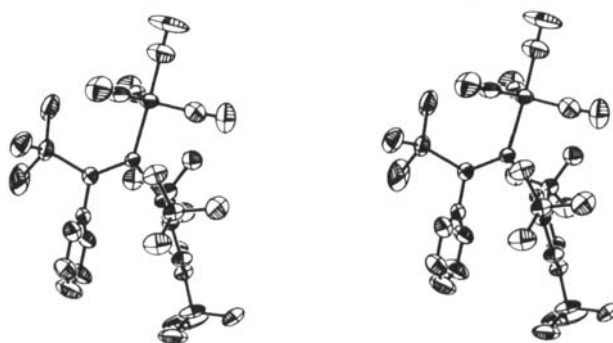
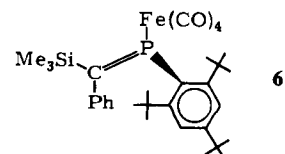


Abb. 1. Stereobild der Molekülstruktur von 6 im Kristall [5].

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^[6] und einer Tetracarbonyleisen-Verbindung mit dem sehr sperrigen Diphosphen-Liganden^[7] 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 (^{31}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 Rühren 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.

Eingegangen 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: ^{31}P -NMR (32.2 MHz, 85proz. H_3PO_4 ext.): **3a**: (C_6D_6) δ = -24.6 (dd, $J(\text{PH})$ = 234.3, $J(\text{PCH})$ = 13.8 Hz); **3b**: (C_6D_6) δ = -16.9 (dd, $J(\text{PH})$ = 240.6, $J(\text{PCH})$ = 15.2 Hz); **4a**: (C_6D_6) δ = 250.2 (d, $J(\text{PCH})$ = 21.9 Hz); **4b**: (CDCl_3) δ = 262.4 (d, $J(\text{PCH})$ = 23.9 Hz), **5**: (C_6D_6) δ = 288.6. - ^1H -NMR (90 MHz, TMS int.): **4a**: (CDCl_3) δ = 7.45 (d, $J(\text{PCH})$ = 21.9 Hz, 1H, P=CH); **4b**: (CDCl_3) δ = 1.32 (s, 9H, CH_3), 1.52 (s, 18H, CH_3), 7.40 (d, $J(\text{PCH})$ = 23.9 Hz, 1H, P=CH), 7.46 (s, breit, 2H, Ph); **5**: (C_6D_6) δ = 1.32 (s, 9H, CH_3), 1.58 (s, 18H, CH_3), 6.77 (dd, $J(\text{PCH})$ = -28.0, $J(\text{HCH})$ = 4.2 Hz, 1H, P=CH), 7.05 (dd, $J(\text{PCH})$ = 32.8, $J(\text{HCH})$ = 4.2 Hz, 1H, P=CH), 7.58 (s, breit, 2H, Ph); - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20.0 MHz, TMS int.): **4a**: δ = 161.1 (d, $J(\text{P}=\text{C})$ = 40.97 Hz); **4b**: δ = 31.3 (s, $p\text{CH}_3$), 33.8 (d, $J(\text{PCCCC})$ = 7.3 Hz, $o\text{CH}_3$), 35.0 (s, $p\text{CCH}_3$), 38.1 (s, $o\text{CCH}_3$), 121.9 (d, $J(\text{PCCC})$ = 1.3 Hz, C-3-Ph), 137.3 (d, $J(\text{PC})$ = 56.6 Hz, C-1-Ph), 147.6 (d, $J(\text{P}=\text{C})$ = 49.7 Hz), 150.6 (s, C-4-Ph), 154.1 (d, $J(\text{PCC})$ = 2.3 Hz, C-2-Ph); **5**: δ = 31.5 (s, $p\text{CH}_3$), 33.9 (d, $J(\text{PCCCC})$ = 7.4 Hz, $o\text{CH}_3$), 34.9 (s, $p\text{CCH}_3$), 38.2 (s, $o\text{CCH}_3$), 121.6 (d, $J(\text{PCCC})$ = 1.2 Hz, C-3-Ph), 141.2 (d, $J(\text{PC})$ = 58.9 Hz, C-1-Ph), 149.4 (s, C-4-Ph), 153.2 (d, $J(\text{PCC})$ = 1.8 Hz, C-2-Ph), 155.8 (d, $J(\text{P}=\text{C})$ = 38.9 Hz).
[4] K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 488 (1982) 75.
[5] Röntgen-Strukturdaten von **6**: P_2 , a = 1099.2(2), b = 961.0(2), c = 1613.7(3) pm, β = 99.65(1)°, V = 1680.5(6) · 10⁶ pm³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.20 g/cm³, Z = 2; direkte Methoden (SHELXTL), 4149 Reflexe, R = 0.045 (R_w = 0.036). Geometrie: Die Umgebung des P-Atoms ist im Rahmen der Meßgenauigkeit planar. Winkel [°]: PFeC(ax) 177.6(2), FeP=C 126.5(2), PFeC(aq) 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

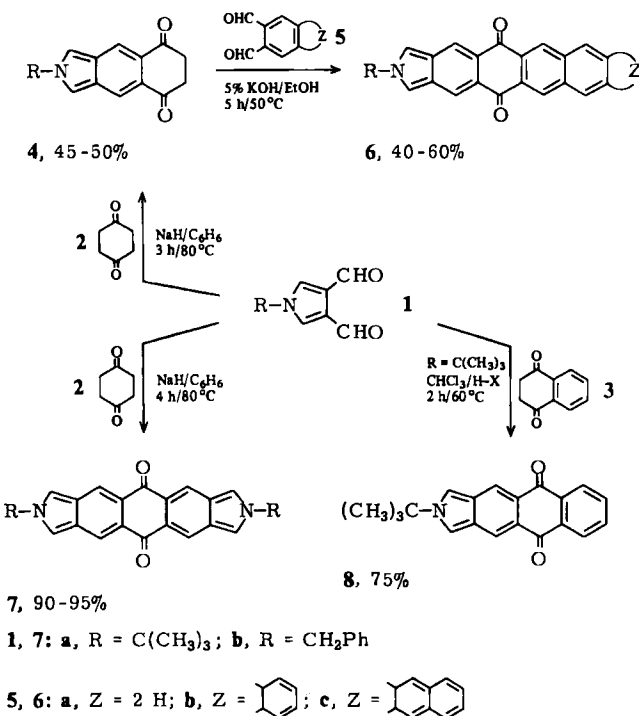
Anellierte 2*H*-Isoindole^[1] stellen aufgrund der *o*-chinoiden Struktur besondere Anforderungen an die Synthese. Zur rationellen Herstellung von oligocyclischen Hetarenen

[*] Prof. Dr. R. P. Kreher, Dipl.-Chem. J. Pfister
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

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

6, 7 und 8 werden einfach durchführbare und mehrfach anwendbare Syntheseschritte benötigt. Die cyclisierende Kondensation^[2] von hetero- und carbocyclischen Dicarbaldehyden **1** bzw. **5** mit 1,2-difunktionellen CH-aciden Dicarboxyl-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^[3–5].



1a und **1b** sind mit 1,4-Cyclohexandion **2** kondensierbar^[6], 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 [$\nu(\text{CO})$ = 1680 cm⁻¹] vorliegen; in Trifluoressigsäure bildet sich die tautomere Hydroxyform.

Die Tricyclen **4** sind aufgrund der Carbonylstruktur ideale Komponenten zum Aufbau oligocyclischer (4*n* + 2) π -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 [$\nu(\text{CO})$ = 1660 cm⁻¹] 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** [$\nu(\text{CO})$ = 1670 cm⁻¹]. Diese topologisch interessanten *N*-Heterocyclen wären mit den bisher üblichen Verfahren^[1] 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** [$\nu(\text{CO})$ = 1650 und 1660 cm⁻¹] rationell zugänglich^[7].

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