

(s, Aryl). – $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (20.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 31\text{--}38$ ($t\text{-Bu}$), 121–156 (aromat.), 175.5 (dd, $J(\text{PC})=71.7$, $J(\text{PC})=50.0$ Hz; $\text{P}=\text{C}-\text{P}$). – b) Röntgen-Strukturdaten von **5**: P_2/c , $a=1060.1(2)$, $b=1021.7(2)$, $c=3463.6(9)$ pm, $\beta=92.29(2)$ °, $V=3748.8 \cdot 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{ber.}}=1.06$ g/cm 3 , $Z=4$. Direkte Methoden (SHELXTL), 4736 Reflexe, $R=0.059$ ($R_w=0.048$). Geometrie: SCP $_2$ -Einheit planar und um 81 und 82° gegen die Arylgruppen verdreht, Abstände [pm]: SC 176, PC 185, P=C 168. Winkel[:]: R-P=C 102, C-P(R)H 100. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung siehe [5b].

[9] J. T. Fitzpatrick, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 2236.

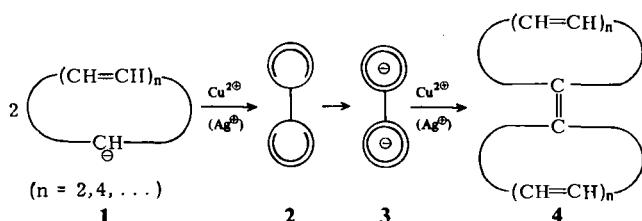
[10] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 463 (1980) 144.

[11] 7: $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (32.19 MHz, C_6D_6): $\delta = 249.1$. – $^{29}\text{Si}[^1\text{H}]$ -NMR (13.549 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.92$ (s, SSiMe_3), 17.85 (d, $^3J(\text{PSi})=10.7$ Hz, SSiMe_3). – ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.58$ (s, SiMe_3), 0.80 (s, SiMe_3), 1.60 (s, $p\text{-}t\text{-Bu}$), 1.82 (s, $o\text{-}t\text{-Bu}$), 7.72 (s, Aryl). – $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.7$ (d, $^4J(\text{PC})=5.1$ Hz, SSiMe_3), 2.7 (s, SSiMe_3), 31.4 (s, $C-C(\text{Me})_3$), 32.6 (d, $^4J(\text{PC})=6.9$ Hz, $C-\text{CH}_3$), 34.9 (s, $C-\text{CH}_3$), 37.9 (s, $C-\text{CH}_3$), 121.7 (s, C3), 139.4 (d, $J(\text{PC})=60.8$ Hz, C1), 150.3 (s, C4), 153.0 (d, $^2J(\text{PC})=1.7$ Hz, C2), 168.5 (d, $J(\text{PC})=69.7$ Hz, P=C).

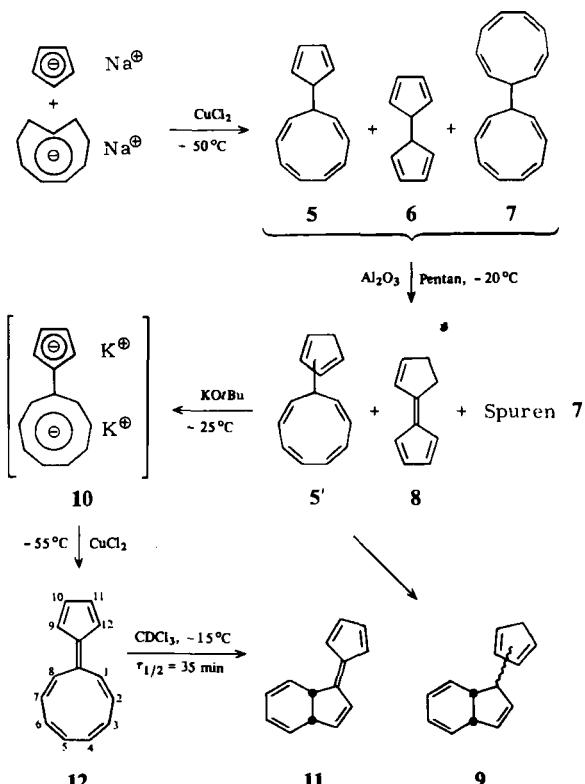
Nonapentafulvalen durch oxidative Kupplung von Cyclononatetraenid und Cyclopentadienid**

Von André Escher und Markus Neuenschwander*

Pentafulvalene^[1] sind nach Doering durch Umsetzung von Cyclopentadieniden mit Iod, Deprotonierung und nachfolgende Oxidation mit O_2 zugänglich^[2], doch ist die Luftoxidation oft problematisch. Wir berichteten kürzlich über die oxidative Kupplung von Hückel-Anionen **1** mit Ag^+ - oder Cu^{II} -Salzen^[3]. Die fast quantitativ gebildeten Dihydrofulvalene **2** werden nach der Deprotonierung zu **3** erneut mit Ag^+ oder Cu^{II} umgesetzt. Nach diesem Verfahren konnte das reaktive Pentafulvalen **4** ($n=2$)^[2] angereichert und NMR-spektroskopisch untersucht werden^[3]. Die Methode ist neuerdings auch zur Synthese des 2,5-Di-*tert*-butylcyclopenta[*a*]pentalenid-Ions herangezogen worden^[4]. Wir beschreiben im folgenden die erste Synthese von Nonapentafulvalen **12** (9-(2,4-Cyclopentadienyliden)-1,3,5,7-cyclononatetraen)^[1].



Werden je 1 mmol Na-Cyclopentadienid (Na-CPD) und *cis,cis,cis*-Na-Cyclononatetraenid (Na-CNT)^[5] in 10 mL Tetrahydrofuran (THF) bei -50°C mit 2.2 mmol CuCl_2 umgesetzt, so entsteht ein Gemisch der Dihydrofulvalene **5**, **6** und **7**^[6,3] im Verhältnis 5:4:1 (Berechnung aus NMR und GC, Ausbeute 85%). Werden dagegen 5 mmol Na-CPD und 1 mmol Na-CNT mit 6.6 mmol CuCl_2 in THF gekuppelt, so enthält das Produktgemisch neben **5** und **6** (Verhältnis 1:4) nur noch Spuren von **7**. Zur Tautomerisierung $5 \rightleftharpoons 5'$ und $6 \rightarrow 8$ wird das Gemisch bei -20°C mit Aluminiumoxid (basisch I) behandelt. Bei der



Chromatographie an Silicagel (Pantan, -20°C) lassen sich die tautomeren **9**-(Cyclopentadienyl)-1,3,5,7-cyclononatetraene **5'** vom langsamer wandernden roten Dihydrofulvalen **8**^[7,3] trennen (70% Ausbeute bezogen auf CNT). Die Struktur von **5'** wird durch die spektroskopischen Daten sowie die bei 20°C rasche Cyclisierung $5' \rightarrow 9$ belegt.

Zur Synthese von **12** wird **5'** in THF bei -25°C mit Kalium-*tert*-butoxid deprotoniert, wobei das farblose Dikaliumumsalz **10** ausfällt. Erneute Umsetzung mit CuCl_2 bei -55°C ergibt eine rote Suspension, die durch Filtration (Silicagel, Pantan) und Einengen bei -50°C aufgearbeitet wird; Ausbeute an **12** ca. 30% bezogen auf **5'**. – Nonapentafulvalen **12** ist ein roter Kohlenwasserstoff, der bei -50°C kristallisiert, jedoch so reaktiv ist, daß eine Umkristallisation bisher noch nicht gelungen ist. Bei -15°C cyclisiert **12** in CDCl_3 laut NMR-Spektrum mit einer Halbwertszeit von ca. 35 min zu **11**. Somit ist **12** sogar noch reaktiver als Nonafulven^[8].

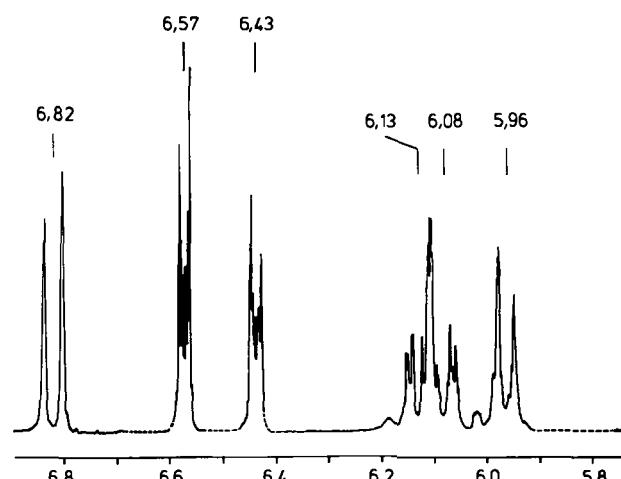


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von **12** (360 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -40°C ; δ -Werte). Unterbrechungen in der Nähe von $\delta=5.85$, 6.4, 6.5 und 6.65: Das Original-Spektrum enthält die Signale von 9% **11**.

[*] Prof. Dr. M. Neuenschwander, Dipl.-Chem. A. Escher
Institut für Organische Chemie der Universität
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern (Schweiz)

[**] Fulvene, Fulvalene, 41. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.402-0.82) sowie der Ciba-Geigy AG, Basel, unterstützt. Die Hochfeld-NMR-Spektren verdanken wir Dr. T. Jenny, Organisch-chemisches Institut, Universität Fribourg (Schweiz). – 40. Mitteilung: [3].

Die Struktur von **12** geht aus den Tieftemperatur-NMR-Spektren sowie aus der Cyclisierung **12** → **11** hervor. Im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 1) sind die Ringprotonen paarweise äquivalent. Die Schlüsselprotonen 1-H/8-H erscheinen als Dublett bei $\delta = 6.82$. Die Zuordnung der restlichen Neunring-Protonen (2-H/7-H: 6.08; 3-H/6-H: 6.13; 4-H/5-H: 5.96 ppm) folgt aus Entkopplungsexperimenten. Die Schwerpunkte des AA'XX'-Systems der Fünfring-Protonen bei $\delta = 6.57$ und 6.43 liegen sehr ähnlich wie diejenigen von Pentafulvalen **4** ($n=2$)^[3]. – Im ¹³C-NMR-Spektrum treten die Signale der paarweise äquivalenten Neunring-C-Atome (C^1/C^8 : $\delta = 128.0$; C^2/C^7 : 133.0; C^3/C^6 : 129.5; C^4/C^5 : 128.5) wie bei unpolaren Nonafulvenen^[9] im engen Intervall von $\delta = 128\text{--}133$ auf. Ebenso liegen die Signale der Fünfring-C-Atome (C^9/C^{12} : $\delta = 121.2$; C^{10}/C^{11} : 132.2) sehr ähnlich wie die ¹³C-Resonanzen von Pentafulvalen **4** ($n=2$) sowie von Pentafulvenen^[3].

In Einklang mit dem olefinischen Charakter der Cyclo-nonatetraen-Einheit von **12** verläuft die disrotatorische Cyclisierung **12** → **11** sehr rasch verglichen mit der Cyclisierung des durch Elektronendonator-Gruppen stabilisierten 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulvens^[10]. Die Struktur von **11** ist spektroskopisch (¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, UV, MS) gesichert.

Eingegangen am 9. August,
in veränderter Fassung am 11. September 1984 [Z 961]

- [1] Fulvalene sind cyclisch gekreuzt-konjugierte Verbindungen, bei denen zwei vollkonjugierte Ringe mit ungerader Anzahl an Kohlenstoffatomen durch eine Doppelbindung verknüpft sind. Penta-, Hepta- und Nonafulvalene bestehen aus je zwei Fünf-, Sieben- und Neunringen, Nonapentafulvalen **12** aus einem Neun- und einem Fünfring.
- [2] W. von E. Doering: *Kekulé Symposium*, Butterworth, London 1959; E. Matzner, Ph. D. Thesis, Yale University 1958, R. Brand, H.-P. Krimmer, H.-J. Lindner, V. Sturm, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 5131.
- [3] W. Rutsch, A. Escher, M. Neuenschwander, *Chimia* 37 (1983) 160.
- [4] K. Hafner, G. F. Thiele, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1445.
- [5] T. J. Katz, P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5194; G. Boche, H. Weber, D. Martens, A. Bieberbach, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2480.
- [6] K. Hafner, S. Braun, T. Nakazawa, H. Tappe, *Tetrahedron Lett.* 1975, 3507.
- [7] K. V. Scherer, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1550.
- [8] M. Neuenschwander, A. Frey, *Chimia* 29 (1975) 212.
- [9] G. Boche, F. Heidenhain, B. Staudigl, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3191; R. W. Millar, M. Neuenschwander, *Chimia* 33 (1979) 54; G. Sabbioni, A. Otter, M. Neuenschwander, *ibid.* 37 (1983) 124.
- [10] K. Hafner, H. Tappe, *Angew. Chem.* 81 (1969) 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 593.

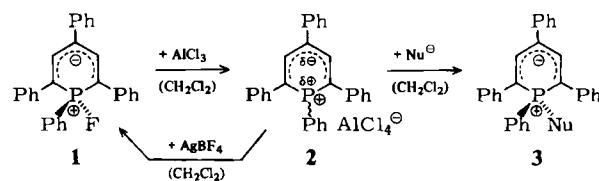
1,2,4,6-Tetraphenylphosphinium-tetrachloroaluminat, das erste, den Pyridiumsalzen analoge Phosphininiumsalz**

Von Trupti N. Dave, Hans Kaletsch und Karl Dimroth*
Professor Kurt Issleib zum 65. Geburtstag gewidmet

Während Pyridin und seine Derivate leicht zu Pyridiumsalzen protoniert oder alkyliert werden, gelang die Herstellung von Phosphininiumsalzen aus Phosphininen auf analogem Wege nicht. Als Ursache hierfür wird die entgegengesetzte Elektronenverteilung in den beiden Ringsystemen angenommen. Das elektropositivere Phosphoratom setzt die Nucleophilie des Phosphinins herab^[1a], und der größere Winkel C(Ring)–P–C(Ring) erhöht den s-Charakter

des einsamen Elektronenpaars, so daß eine Bindung an ein Elektrophil wegen der mit einer Geometrieveränderung des Ringsystems verbundenen Rehybridisierung zusätzliche Energie erfordert^[1b]. Phosphininium-Ionen mit drei organischen Gruppen am Phosphor wurden zwar bei einigen Umsetzungen von Phosphininen als Zwischenstufen postuliert^[2], doch konnte bisher kein Salz eines solchen Kations hergestellt werden. Die bisher bekannten Salze mit Phosphor-Kationen der Koordinationszahl 3 enthalten mindestens einen Substituenten mit einem einsamen Elektronenpaar, z. B. eine Dialkylamino-^[3] oder eine Pentamethyl-2,4-cyclopentadienylgruppe^[4]. In beiden Fällen wird angenommen, daß die n-Elektronen des Nachbaratoms oder die π -Elektronen, wie beim Cyclopentadienylrest, durch Auffüllung der Elektronenlücke am Phosphor-Kation zu dessen Stabilisierung beitragen.

Wir beschreiben hier die erste Synthese eines beständigen, kristallisierten Phosphininiumsalzes mit drei an den Phosphor gebundenen Kohlenstoffresten, des 1,2,4,6-Tetraphenylphosphinium-tetrachloroaluminats **2**. Ausgangsmaterial ist 1-Fluor-1,2,4,6-tetraphenyl- λ^5 -phosphinin **1**. Es wird in Analogie zu^[5] aus 2,4,6-Triphenylphosphinin mit Phenylazidium-tetrafluoroborat erhalten ($F_p = 155\text{--}156^\circ\text{C}$, 51% Ausb.). Mit 1.5 mol frisch sublimiertem Aluminiumchlorid pro mol **1** in Dichlormethan bei -78°C unter Argon scheiden sich beim Rühren und langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur die gelben Kristalle von **2** ab. Die Elementaranalyse ist korrekt. **2** kristallisiert demnach mit 0.5 CH_2Cl_2 .



Im ³¹P-NMR-Spektrum verschwindet während der Reaktion die $^1J_{\text{PF}}$ -Kopplung von **1** (1116 Hz) vollständig. Die ³¹P-Resonanz im ¹H-entkoppelten Spektrum von **1** bei $\delta = 27$ geht in ein einziges scharfes Signal bei $\delta = 103$ über. Die NMR-Signale der Ringprotonen (1: $\delta = 7.9$, 2 H, dd, $^4J_{\text{HF}} = 6$ Hz, $^3J_{\text{HPP}} = 38$ Hz) liegen bei **2** bei $\delta = 8.28$ (2 H, d, $^3J_{\text{HP}} = 33.9$ Hz). Ein ¹³C-NMR-Tieftemperaturspektrum von **2** ließ sich wegen seiner geringen Löslichkeit und großen Empfindlichkeit gegen CCl_2D_2 nicht aufnehmen, doch ist das durch Halogen austausch gebildete AlCl_4^- durch sein intensives ²⁷Al-NMR-Signal bei $\delta = 103$ gut zu erkennen^[6]. Erwartungsgemäß enthält das MS/FD-Spektrum keinen Peak des nicht flüchtigen Kations **2** bei m/z 401. Man findet aber das Radikalkation von 2,4,6-Triphenylphosphinin (m/z 324 (48%)) sowie die Radikalkationen der OH- und Cl-Additionsprodukte (m/z 418 (42%) bzw. 436 (100%)), die bei der Aufnahme des Spektrums entstanden sind.

2 reagiert augenblicklich und quantitativ mit Nucleophilen wie Methanol, Ethanol, Phenyllithium oder Chlorid-Ionen zu den bekannten λ^5 -Phosphinin-Derivaten **3** ($\text{Nu} = \text{OMe}, \text{OEt}, \text{Ph}^{[7]}, \text{Cl}$), von denen das letzte schon bei schwachem Erwärmen (gaschromatographisch nachgewiesen) Chlorbenzol unter Bildung von 2,4,6-Triphenylphosphinin abspaltet. **2** bildet mit Wasser 1-Hydroxy-1,2,4,6-tetraphenylphosphinin, das sich in bekannter Weise in 1-Oxo-1,2,4,6-tetraphenyl-1,2-dihydrophosphinin umlagert. Zugabe von AgBF_4 zu **2** in CH_2Cl_2 gibt quantitativ **1**. Dies beweist die starke Elektrophilie des Phosphors in **2**,

[*] Prof. Dr. K. Dimroth, Dr. T. N. Dave, H. Kaletsch
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
T.N.D. dankt dem DAAD für ein Stipendium.