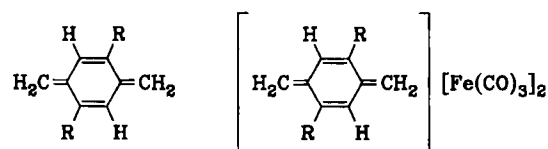


# Bis(tricarbonylisen)-*para*-chinodimethane: Darstellung und Molekülstruktur

Von Ali R. Koray, Claus Krieger und Heinz A. Staab\*

Daß instabile organische Moleküle als Tricarbonylisen-Komplexe stabilisiert werden können, ist von den Beispielen des Cyclobutadiens, des Trimethylenmethans und des *ortho*-Chinodimethans bekannt<sup>[1]</sup>. Ein anderes Bindungssystem von hoher Instabilität liegt in *para*-Chinodimethanen vor, die beträchtliches Interesse als Zwischenstufen chemischer Reaktionen fanden<sup>[2]</sup> und deren spektroskopische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen untersucht werden konnten<sup>[3]</sup>. Wir berichten nun über Bis(tricarbonylisen)-Komplexe von 1 und 2, die nach unserer Kenntnis die ersten Beispiele für die Stabilisierung von *para*-Chinodimethanen als Liganden in Übergangsmetall-Komplexen sind.



1: R = H

2: R = CH<sub>3</sub>

3: R = H

4: R = CH<sub>3</sub>

Die Komplexe 3 und 4 erhielt man durch schnelles Eintropfen der Lösungen von 1,4-Bis(brommethyl)benzol bzw. 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dimethylbenzol in Benzol ( $\approx 0.01$  mol/250 mL) in eine Suspension von Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in Benzol ( $\approx 0.05$  mol/250 mL) bei 40–45°C. Eindampfen der Lösungen, schnelle Chromatographie (Kieselgel/Cyclohexan), Sublimation und Umkristallisation aus Hexan ergaben 3<sup>[4]</sup> (orangefarbene Mikrokristalle, Zers. > 150°C; 1.1% Ausb.) bzw. 4<sup>[4]</sup> (rote Kristalle, Zers. > 160°C; 3.4% Ausb.). Alle spektroskopischen Daten von 3 und 4 bestätigen die angenommene Struktur von Bis(tricarbonylisen)-Komplexen von 1 bzw. 2<sup>[4]</sup>.

Zur Klärung der Bindungsstellen der beiden Tricarbonylisen-Einheiten diente eine Röntgen-Strukturanalyse von 4. Abbildung 1a zeigt die C<sub>1</sub>-Struktur des Komplexes in einer Seitenansicht, die die Stellung der Tricarbonylisen-Gruppen oberhalb und unterhalb des *para*-Chinodimethan-Systems und dessen Abweichung von der Planarität erkennen läßt. Der Komplex 4 besteht aus zwei Trimethylenmethan-artigen Untereinheiten mit kurzen Abständen zwischen Fe und C(1), C(4), C(3i) sowie C(2) [195.2(1), 209.7(1), 220.5(1) bzw. 230.8(1) pm]. Der Vorschlag dieser Bindungsart wird auch durch die CC-Bindungslängen des Chinodimethan-Teils gestützt: Die Abstände C(1)···C(4), C(1)···C(2) und C(1)···C(3i) sind gleich (Abb. 1b). Darüber hinaus wird die Unterteilung des  $\pi$ -Systems in zwei Trimethylenmethan-Bereiche eindrucksvoll durch die besonders langen Bindungen C(2)···C(3) [146.2(1) pm] bestätigt, die die formalen Doppelbindungen des *para*-Chinodimethan-Liganden sind. Theoretische Berechnungen (EHT-MO) sind mit dieser Komplexstruktur in Einklang<sup>[6]</sup>.

Wie es aufgrund der Strukturen 3 und 4 zu erwarten war, reagieren beide Verbindungen leicht mit Brom (Tetra-

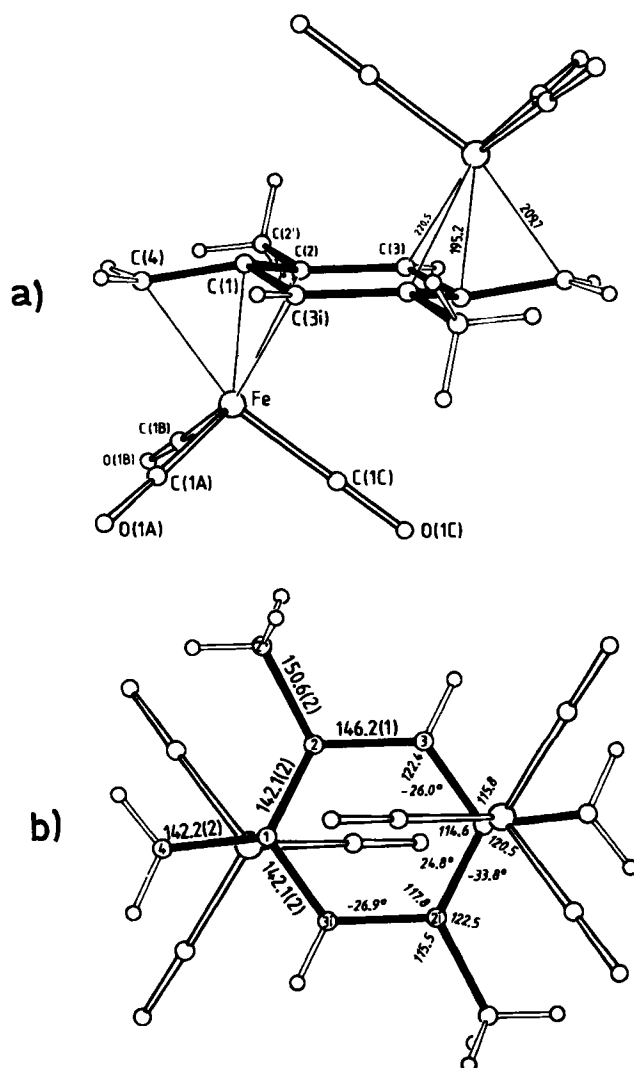


Abb. 1. Seitenansicht (a) und Aufsicht (b) von 4 mit Bindungslängen [pm] und -winkeln [°].  $a = 643.6(1)$ ,  $b = 746.6(1)$ ,  $c = 919.6(1)$  pm,  $\alpha = 103.31(2)$ ,  $\beta = 108.77(2)$ ,  $\gamma = 91.42(2)^\circ$ ; Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ; 2061 gemessene Reflexe, 1827 Reflexe mit  $I \geq 1.96\sigma(I)$ ;  $R = 0.021$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51246, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

chlormethan, 0°C) zu 1,4-Bis(brommethyl)benzol (67%) bzw. 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dimethylbenzol (63%). Weitere Reaktionen, die auf eine „in-situ“-Erzeugung der *para*-Chinodimethane 1 bzw. 2 aus den Bis(tricarbonylisen)-Komplexen zurückgeführt werden können, werden untersucht.

Eingegangen am 11. Februar 1985 [Z 1163]

[\*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dr. A. R. Koray, C. Krieger  
Abteilung Organische Chemie  
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung  
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

- [1] Vgl. J. M. Landesberg in E. A. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels, I. Fischer (Hrsg.): *The Organic Chemistry of Iron*, Vol. 1, Academic Press, London 1978, S. 627.
- [2] L. A. Errede, M. Szwarc, *Q. Rev. Chem. Soc.* 12 (1958) 301; H. E. Winberg, F. S. Fawcett, W. E. Mochel, C. W. Theobald, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1428; L. A. Errede, R. S. Gregorian, J. M. Hoyt, *ibid.* 82 (1960) 5218; J. H. Golden, *J. Chem. Soc.* 1961, 3741; D. J. Cram, C. K. Dalton, G. R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1088; W. F. Gorham, *J. Polym. Sci. A-1*, 4 (1966) 3027; J. W. Lown, A. S. K. Aidoo, *Can. J. Chem.* 44 (1966) 2507; G. W. Brown, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 7116; Y. Ito, S. Miyata, M. Nakatsuka, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1043, zit. Lit.
- [3] D. J. Williams, J. M. Pearson, M. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1436; J. M. Pearson, H. A. Six, D. J. Williams, M. Levy, *ibid.* 93 (1971) 5034.
- [4] Für 3 und 4 wurden korrekte Elementaranalysen (C, H, Fe) erhalten. –

3: IR (Hexan):  $\nu(\text{CO}) = 1984, 2040 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.76$  (s, 4H), 4.27 (s, 4H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (90.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 38.76, 80.31, 103.47, 211.03$ ; MS:  $m/z$  384 (30%,  $M^+$ ), 356 (7), 328 (40), 300 (16), 272 (40), 244 (100), 216 (80), 160 (37), 112 (21), 104 (18), 56 (13) [5]. - 4: IR (Hexan):  $\nu(\text{CO}) = 1980, 2038 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.75$  (s, 6H), 1.79 (d,  $J = 1.6 \text{ Hz}$ , 2H), 2.16 (d,  $J = 1.6 \text{ Hz}$ , 2H), 3.74 (s, 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (90.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 19.44, 37.43, 78.39, 102.88, 102.94, 211.34$ ; MS:  $m/z$  412 (32%,  $M^+$ ), 384 (8), 356 (37), 328 (16), 300 (37), 272 (100), 244 (73), 216 (3), 188 (72), 160 (20), 132 (54), 112 (24), 56 (35) [5].

[5] Einzelheiten zur massenspektrometrischen Fragmentierung von 3 und 4:

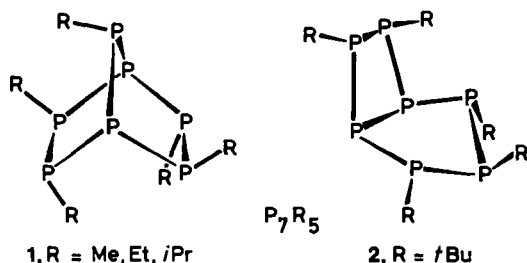
M. Rentzea, A. R. Koray, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.

[6] H. Vogler, unpublizierte Ergebnisse.

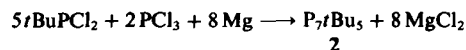
## $\text{P}_7\text{tBu}_5$ – das erste Bicyclo[3.2.0]heptaphosphan\*\*

Von Marianne Baudler\*, Michael Michels, Josef Hahn und Manfred Pieroth

Dichlor(organo)phosphane reagieren mit Metallen in Gegenwart von Phosphor(III)-chlorid zu polycyclischen Organophosphanen  $\text{P}_n\text{R}_m$  ( $m < n$ )<sup>[1]</sup>. Im Molverhältnis  $\text{R}_2\text{PCl}_2 : \text{PCl}_3 = 5 : 2$  entstehen bei kleinen Alkylgruppen ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}$ ) die 2,3,5,6,7-Pentaorgano-bicyclo-[2.2.1]heptaphosphane **1**<sup>[1,2]</sup>. Wir haben jetzt im Penta-*tert*-butylheptaphosphan **2** einen neuen  $\text{P}_7\text{R}_5$ -Strukturtyp und zugleich das erste polycyclische Phosphangerüst mit anelliertem Vierring<sup>[1a]</sup> gefunden.



**2** bildet sich bei der Enthalogenierung eines Gemisches aus *tert*-Butyl(dichlor)phosphan und  $\text{PCl}_3$  mit Magnesium in Anteilen von ca. 20%.



Daneben entstehen vor allem  $(\text{PrBu})_4$ <sup>[3a]</sup>,  $(\text{PrBu})_3$ <sup>[3b]</sup>,  $\text{P}_6t\text{Bu}_4$ <sup>[4]</sup>,  $\text{P}_6t\text{Bu}_6$ <sup>[5]</sup>,  $\text{P}_4t\text{Bu}_3\text{H}$ <sup>[6a]</sup> und  $\text{P}_5t\text{Bu}_4\text{H}$ <sup>[6b]</sup>. Die beste Primärausbeute an **2** (ca. 25%) wird bei einem Molverhältnis  $t\text{BuPCl}_2 : \text{PCl}_3 = 2 : 1$  (nicht 2.5 : 1!) in siedendem Tetrahydrofuran (THF) erhalten. Durch chromatographische Trennung des Produktgemisches kann **2** analysenrein isoliert werden.

Das Heptaphosphan **2** ist ein blaßgelber, bei Raumtemperatur beständiger, licht- und oxidationsempfindlicher Feststoff ( $T_f = 132^\circ\text{C}$ , Zers., geschlossenes Rohr), der sich gut in Kohlenwasserstoffen und THF, mäßig in Methanol löst. Im Massenspektrum (10 eV,  $70^\circ\text{C}$ ) tritt neben dem  $M^+$ -Ion ( $m/z$  502; 100%) nur  $(M - \text{C}_4\text{H}_9)^+$  auf. Das IR-

Spektrum<sup>[7]</sup> zeigt im Bereich der P–P-Valenz- und Deformationsschwingungen deutliche Unterschiede zu dem von **1** ( $\text{R} = \text{Me}$ )<sup>[2]</sup>.

Konstitution und räumliche Struktur von **2** ergeben sich aus detaillierten NMR-Studien. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum<sup>[8]</sup> beweist die Nichtäquivalenz der fünf *tert*-Butylgruppen. Die zu einer  $>\text{PrBu}$ -Gruppe gehörigen  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -Signale<sup>[8]</sup> wurden durch ein „Reverse- $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -Shift-Correlated“-2D-NMR-Spektrum zugeordnet<sup>[9]</sup>, das indirekt auch die  $^{31}\text{P}$ -Signale der Brückenkopf-atome kennzeichnet. Die vollständige Analyse des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (Abb. 1) basiert außerdem auf einem COSY 45-Experiment<sup>[10]</sup>, mit dem die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten ermittelt wurden (RMS-Wert der Spektrenberechnung: 0.3; sämtliche Übergänge zugeordnet).

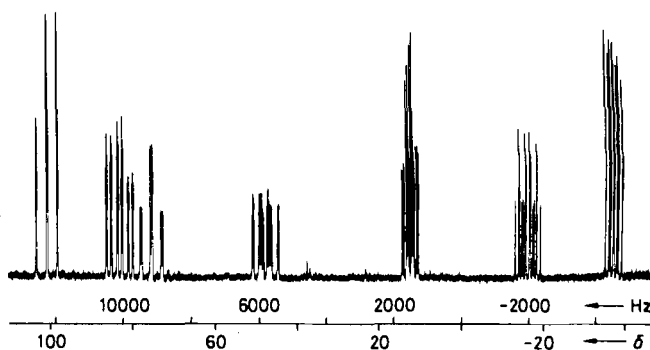


Abb. 1. Beobachtetes 121.497 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  bei  $27^\circ\text{C}$ .

Die Signallagen und vor allem die  $^1J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten (Tabelle 1) weisen **2** als einen Bicyclus aus Fünfring und anelliertem Vierring aus. Die große positive  $^2J(\text{P}^4\text{P}^6)$ -Kopplung ist ein Indiz, daß die freien Elektronenpaare an den betreffenden P-Atomen einander zugewandt sind<sup>[4,11]</sup>. Demnach ist der Vierring zum Fünfring

Tabelle 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter [a] von **2** in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  (15proz.) bei  $27^\circ\text{C}$ .

| $\delta$                 | $^1J(\text{PP})$                   | $^2J(\text{PP})$                   | $^3J(\text{PP})$                  |
|--------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| + 51.3 ( $\text{P}^1$ )  | – 305.9 ( $\text{P}^1\text{P}^2$ ) | + 16.5 ( $\text{P}^1\text{P}^3$ )  | + 47.3 ( $\text{P}^2\text{P}^6$ ) |
| + 79.0 ( $\text{P}^2$ )  | – 303.5 ( $\text{P}^2\text{P}^3$ ) | + 23.1 ( $\text{P}^1\text{P}^4$ )  | – 0.9 ( $\text{P}^3\text{P}^6$ )  |
| + 104.2 ( $\text{P}^3$ ) | – 320.7 ( $\text{P}^3\text{P}^4$ ) | + 17.6 ( $\text{P}^1\text{P}^6$ )  | 0.0 ( $\text{P}^3\text{P}^7$ )    |
| + 86.7 ( $\text{P}^4$ )  | – 328.5 ( $\text{P}^4\text{P}^5$ ) | + 22.0 ( $\text{P}^2\text{P}^4$ )  | + 0.1 ( $\text{P}^4\text{P}^7$ )  |
| – 12.7 ( $\text{P}^5$ )  | – 123.0 ( $\text{P}^5\text{P}^6$ ) | + 3.9 ( $\text{P}^2\text{P}^5$ )   |                                   |
| + 16.0 ( $\text{P}^6$ )  | – 156.6 ( $\text{P}^6\text{P}^7$ ) | + 9.9 ( $\text{P}^2\text{P}^7$ )   |                                   |
| – 33.9 ( $\text{P}^7$ )  | – 244.5 ( $\text{P}^1\text{P}^7$ ) | + 11.5 ( $\text{P}^3\text{P}^5$ )  |                                   |
|                          | – 192.3 ( $\text{P}^1\text{P}^5$ ) | + 139.4 ( $\text{P}^4\text{P}^6$ ) |                                   |
|                          |                                    | + 110.0 ( $\text{P}^5\text{P}^7$ ) |                                   |

[a]  $J$  [Hz]; Vorzeichen unter Voraussetzung negativer  $^1J(\text{PP})$ -Kopplungen.

hin stark aufgerichtet und die *t*Bu-Gruppe an  $\text{P}^6$  *exo*-ständig angeordnet. Aus den Beziehungen  $^2J(\text{P}^5\text{P}^7) \gg ^2J(\text{P}^1\text{P}^6)$  und  $^3J(\text{P}^2\text{P}^6) \gg ^3J(\text{P}^4\text{P}^7) \approx ^3J(\text{P}^3\text{P}^6)$  folgt die *endo*-Stellung der *t*Bu-Gruppe an  $\text{P}^7$  sowie die Anordnung der Substituenten im Fünfring. Sterische Wechselwirkungen der *t*Bu-

[\*] Prof. Dr. M. Baudler, M. Michels, Dr. J. Hahn, M. Pieroth  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[\*\*] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 155. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 154. Mitteilung: M. Baudler, J. Germeshausen, *Chem. Ber.*, im Druck.