

Die Reaktion von **10** mit $\text{KO}t\text{Bu}$ führt zu den beiden bisher unbekannten Dihydroazulen **17** und **18**, deren Strukturen aus den spektroskopischen Daten (Tabelle 1) und der Beobachtung, daß sich beide Verbindungen mit Chloranil zu Azulen oxidieren lassen, abgeleitet wurden. Zwei weitere isomere Dihydroazulene, die in ca. 15% Ausbeute entstehen, konnten nicht getrennt und identifiziert werden.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **1**, **5**, **11**, **17** und **18**. $^1\text{H-NMR}$: 300 MHz, CDCl_3 ; $^{13}\text{C-NMR}$: 75.46 MHz, CDCl_3 .

1: IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1755 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.63 (s, 2 H), 2.45 (s, 2 H), 2.95–2.97 (d, 2 H, J = 5.8 Hz), 6.11–6.22 (m, 4 H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 23.9 (d), 43.0 (d), 45.8 (t), 52.1 (d), 126.8 (d), 132.5 (d), 212.4 (s); UV (H_3CCN): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 275 nm (3870).
5: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1680 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.03–2.12 (m, 2 H), 2.33–2.42 (m, 3 H), 2.73 (d, 1 H, J = 7.5 Hz), 2.78 (d, 1 H, J = 7.5 Hz), 2.84 (d, 1 H, J = 5.75 Hz), 2.92 (d, 1 H, J = 13.3 Hz), 2.98 (d, 1 H, J = 13.3 Hz), 3.89–4.04 (m, 8 H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 38.8 (t), 42.9 (d), 44.2 (t), 47.3 (d), 51.7 (t), 53.5 (d), 64.2 (d), 64.4 (t), 64.5 (t), 64.7 (t), 106.7 (s), 114.7 (s), 207.0 (s).
11: IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1700 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz): δ = 1.80–1.83 (dd, 1 H, J = 4.9, 10.3 Hz), 2.13–2.17 (m, 1 H), 2.17–2.23 (dd, 1 H, J = 19.2, 8.0 Hz), 2.45–2.53 (dd, 1 H, J = 19.2, 10.6 Hz), 2.55–2.59 (ddd, 1 H, J = 5.4, 6.4, 4.9 Hz), 3.24–3.32 (m, 1 H), 5.80–5.84 (dd, 1 H, J = 10.6, 5.6 Hz), 6.03–6.05 (ddd, 1 H, J = 10.6, 5.6, 1.1 Hz), 6.17–6.27 (m, 2 H); UV (CDCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 258 nm (4200).
17: $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.54–2.61 (dd, 1 H, J = 18.6, 9.3 Hz), 2.70–2.90 (m, 1 H, J = 9.3 Hz), 3.12–3.27 (dd, 1 H, J = 18.6, 9.3 Hz), 5.36–5.38 (dd, 1 H, J = 9.7, 3.7 Hz), 6.01–6.09 (m, 2 H), 6.19 (s, 2 H), 6.23–6.25 (dd, 1 H, J = 11.1, 6.2 Hz), 6.43–6.48 (dd, 1 H, J = 11.1, 6.2 Hz); UV (<i>n</i> -Hexan): λ_{max} = 318 nm.
18: $^1\text{H-NMR}$: δ = 3.06–3.10 (m, 1 H), 3.30 (d, 2 H, J = 4, 4 Hz), 5.00–5.04 (dd, 1 H, J = 9.7, 4.4 Hz), 5.92–5.96 (m, 1 H), 6.00–6.06 (m, 2 H), 6.19–6.21 (br, 1 H), 6.43–6.48 (dd, 1 H, J = 11.5, 5.7 Hz), 6.52–6.58 (dd, 1 H, J = 11.5, 5.7 Hz); UV (<i>n</i> -Hexan): λ_{max} = 276 nm.

Eingegangen am 14. Mai,
veränderte Fassung am 23. Juni 1986 [Z 1774]

- [1] W. Hückel, H. Schlee, *Chem. Ber.* **88** (1955) 346; C. A. Grob, P. W. Schiess, *Helv. Chim. Acta* **43** (1960) 1546.
- [2] K. B. Sharpless, R. F. Lauer, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 429, zit. Lit.
- [3] R. Gleiter, W. Sander, H. Irngartinger, A. Lenz, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 2647.
- [4] W. von E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, Jr., G. Klumpp, R. M. Rubin, M. Saunders, *Tetrahedron* **23** (1967) 3943.
- [5] E. Vedejs, R. P. Steiner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 599.
- [6] R. H. Shapiro, M. J. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5735; R. H. Shapiro, *Org. React.* **23** (1976) 405.
- [7] M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 4236; M. Jones, Jr., S. D. Reich, L. T. Scott, *ibid* **92** (1970) 3118.
- [8] P. L. Pauson, G. H. Smith, J. H. Valentine, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1061.
- [9] L. A. Paquette, M. J. Brodhurst, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 1893.

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)diphosphen – ein Molekül mit fluktuierender Struktur und reaktiver P–C-Bindung**

Von Peter Jutzi*, Udo Meyer, Bernt Krebs und Mechthild Dartmann

In der Chemie der Hauptgruppenelemente ist der σ -gebundene Pentamethylcyclopentadienyl(Cp^*)-Ligand nach

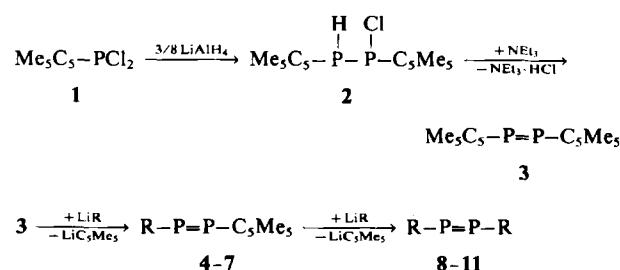
[*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. U. Meyer
Fakultät für Chemie der Universität, Anorganische Chemie
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Prof. Dr. B. Krebs, M. Dartmann
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Correnstraße 36, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert.

unseren Erfahrungen aus mehreren Gründen von Interesse: 1. Der Cp^* -Ligand ermöglicht das Studium element-spezifischer [1.5]-sigmatroper Umlagerungen^[1–3]. 2. Er ist sterisch anspruchsvoll^[4] und kann somit reaktive Spezies kinetisch stabilisieren. 3. Element- Cp^* -Bindungen können durch nucleophile oder elektrophile Agentien oder auch durch Reduktionsmittel leicht gespalten werden^[5]. Wir wollten nun das Potential dieses Liganden in der noch jungen Diphosphen-Chemie^[6] testen.

Einen ersten Hinweis auf das unter Normalbedingungen stabile Bis(pentamethylcyclopentadienyl)diphosphen **3** erhielten wir bei der Reduktion von Cp^*PBr_2 ^[7]. Im Reaktionsgemisch konnten wir **3** neben anderen Produkten ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisen, jedoch nicht isolieren. Die Darstellung (und Isolierung) von **3** gelang uns nun auf einem anderen Weg: Reduktion des Dichlorphosphans **1** mit LiAlH_4 führt zum Chlordiphosphan **2**^[8], das ohne Isolierung zu **3** dehydrohalogeniert wird (Schema 1)^[9, 10].



Verbindung	4, 8	5, 9	6, 10	7, 11
R	$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{tBu}$	$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$

Schema 1. Darstellung und Reaktionen von **3**.

3 wird in Form luftempfindlicher, gelber, bei -30°C beständiger Kristalle erhalten. Das ^{31}P -NMR-Signal^[10] liegt in dem für Diphosphene typischen Bereich. Die bei -130°C durchgeführte Kristallstrukturanalyse (Abb. 1)^[11] bestätigt das Vorliegen monohapto-gebundener Cyclopentadienylliganden. Die P=P-Bindung ist 2.031(3) Å lang, und die Liganden sind *trans*-ständig angeordnet. Die P–C-Bindungen sind etwas länger (1.893(7) bzw. 1.883(7) Å) als in anderen Diphosphenen (1.855–1.866 Å), jedoch kürzer als die P–C-Bindung in $\text{Me}_5\text{C}_5-\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (1.939 Å)^[12]. Die P–P–C-Bindungswinkel (103.4 bzw. 103.9°) liegen im Bereich der für Diphosphene typischen Werte^[13].

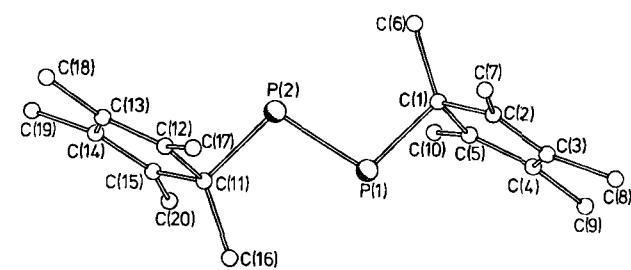


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall.

Die im Kristall gefundene η^1 -Bindung des Cp^* -Liganden lässt sich in Lösung nicht nachweisen. Entartete [1.5]-sigmatrope Umlagerungen führen bei Raumtemperatur zur ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen^[10] Äquivalenz so-

wohl der Ringkohlenstoffatome als auch der Methylgruppen. Die ^1H - und die ^{13}C -NMR-Signale zeigen die wegen der Kopplung zu P erwartete Triplettstruktur. Wir führen die geringe Aktivierungsenergie für die Umlagerung (keine Änderung der Spektren bis -80°C) auf die stabilisierende Wechselwirkung des Cp^* -Liganden mit dem π^* -Orbital der (p-p) π -Bindung im η^2 -Übergangszustand zurück^[12, 14].

Wie aufgrund der in **3** etwas aufgeweiteten P-C-Bindungen erhofft, lassen sich die Cp^* -Liganden leicht substituieren, z. B. schrittweise durch Umsetzung mit Lithiumamiden oder Lithioalkanen (Schema 1). Die unsymmetrischen Diphosphene **4**–**7** sind durch das AX-Muster in den ^{31}P -NMR-Spektren eindeutig charakterisiert (Tabelle 1). Die bei der Substitution des zweiten Cp^* -Liganden entstehenden Diphosphene **8**–**11** und deren ^{31}P -NMR-Daten sind bereits bekannt^[6].

Tabelle 1. ^{31}P -NMR-Daten der Diphosphene $\text{R}-\text{P}_\text{A}-\text{P}_\text{B}-\text{C}_5\text{Me}_5$ **4**–**7**. Die Spektren wurden in Lösung mit H_3PO_4 als externem Standard aufgenommen.

Verbindung	δP_A	δP_B	J_{PP} [Hz]
4	440.1	529.1	640
5	546.2	478.3	632
6	522.8	492.6	599
7	545.8	522.2	635

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Cp^* -Ligand eine P=P-Bindung hinreichend kinetisch stabilisiert, zu einem Diphosphen mit fluktuierender Struktur führt und erstmals Substitutionen an einer P=P-Bindung ermöglicht.

Eingegangen am 6. Juni,
veränderte Fassung am 7. Juli 1986 [Z 1805]

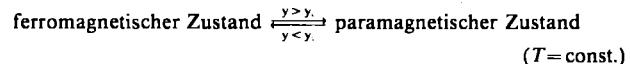
- [1] P. Jutzi, H. Saleske, *Chem. Ber.* **117** (1984) 222.
- [2] P. Jutzi, A. Seufert, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2481.
- [3] P. Jutzi, H. Saleske, D. Bühl, H. Grohe, *J. Organomet. Chem.* **252** (1983) 29.
- [4] A. H. Cowley, E. A. V. Ebsworth, S. K. Mehrotra, D. W. H. Rankin, D. Walkinshaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1099.
- [5] P. Jutzi, B. Hielscher, *Organometallics* **5** (1986) 1201; P. Jutzi, B. Hampe, *ibid.* **5** (1986) 730.
- [6] A. H. Cowley, *Polyhedron* **3** (1984) 389; C. Couret, J. Escudie, H. Ranai vonjatovo, J. Satgé, *Organometallics* **5** (1986) 113.
- [7] P. Jutzi, T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.* **287** (1985) C 5.
- [8] 2: Diastereomerengemisch 40:60; ^{31}P -NMR (123 MHz): $\delta = 150.0$ (d, $J_{\text{PP}} = 273$ Hz, PCl), -28.9 (dd, $J_{\text{PP}} = 273$ Hz, $J_{\text{PH}} = 257$ Hz); 150.4 (d, $J_{\text{PP}} = 233$ Hz, PCl), -53.8 (dd, $J_{\text{PP}} = 233$ Hz, $J_{\text{PH}} = 269$ Hz). Nebenprodukt ist $\text{Me}_2\text{C}_5-\text{P}(\text{Cl})\text{P}(\text{Cl})-\text{C}_5\text{Me}_5$ (ca. 10%); ^{31}P -NMR (123 MHz): $\delta = 140.0$ (s), 131.5 (s).
- [9] In Analogie zu E. Niecke, R. Rüger, *Z. Naturforsch. B* **37** (1982) 1593; *Angew. Chem.* **95** (1983) 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 155; E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl, W. Schoeller, *ibid.* **95** (1983) 495 bzw. **22** (1983) 486; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 639.
- [10] *Arbeitsvorschrift*: Zu 32.8 g (139 mmol) 1 in 270 mL Petrolether 30/70 werden bei 0°C 1.97 g (51.9 mmol) LiAlH_4 in 25 mL Et_2O getropft. Nach 4 h Röhren wird vom Unlöslichen filtriert. Das Filtrat wird mit 100 mL (725 mmol) Triethylamin 5 d gerührt. Nach Filtration und Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand in Toluol aufgenommen. Durch Kristallisation bei -30°C erhält man 5.42 g (23%). **3** als gelbe Kristalle ($\text{Fp} = 120^\circ\text{C}$, thermochromes Verhalten: bei -80°C hellgelb, bei 100°C rotorange). – Korrekte Elementaranalyse. $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (121 MHz, C_6D_6): $\delta = 504$ (s). ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.80$ (,,t,, Me, $^1\text{J}_{\text{PH}} + ^4\text{J}_{\text{PH}} = 1.2$ Hz). $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 123.9$ (,,t,, C_5 , $^1\text{J}_{\text{PC}} + ^2\text{J}_{\text{PC}} = 1.8$ Hz), 12.4 (,,t,, Me, $^1\text{J}_{\text{PC}} + ^3\text{J}_{\text{PC}} = 3.1$ Hz). MS (70 eV): m/z 332 (M^+ , 6%), 197 ($M^+ - \text{C}_5\text{Me}_5$, 18%), 135 (C_5Me_5 , 100%). UV/VIS (Pentan): $\lambda(\text{lg} \epsilon) = 236$ (4.2), 275 (4.1), 407 nm (3.3).
- [11] **3** kristallisiert monoklin; $P2_1/c$, $a = 8.297(5)$, $b = 17.883(10)$, $c = 13.562(7)$ Å, $\beta = 99.88(7)$ °, $V = 1982.4$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.11$ g cm $^{-3}$; Lösung der Struktur mit direkten Methoden (SHELXTL), $R = 0.087$ für 1977 unabhängige Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$, Syntex-P2₁-Diffraktometer, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52104, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [12] D. Gudat, E. Niecke, B. Krebs, M. Dartmann, *Chimia* **39** (1985) 277.
- [13] M. Yoshifuiji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4587; J. Escudie, C. Couret, H. Ranai vonjatovo, J. Satgé, *Phosphorus Sulfur* **17** (1983) 221; A. H. Cowley, J. E. Kilduff, N. C. Norman, M. Pakulski, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4845.
- [14] Aufgrund des isolobalen Verhaltens der Fragmente $-\bar{\text{P}}=$ und $-\text{C}(\text{H})=$ liegen hier ähnliche Verhältnisse wie bei der Verbindung $\text{Me}_2\text{C}_5-\text{CHO}$ vor: R. J. Bushby, D. W. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 688.

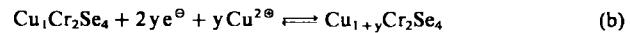
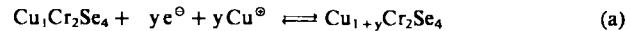
Steuerung magnetischer Eigenschaften durch isotherme Phasenumwandlungen über reversible Elektronen/Ionen-Transferreaktionen

Von Robert Schöllhorn* und Andreas Payer

Zu den interessantesten Aspekten der Einlagerungskemie von Wirtgittern mit elektronischer Leitfähigkeit gehört die Möglichkeit, die physikalischen Eigenschaften von Festkörpern über chemische Reaktionen bei Raumtemperatur reversibel ändern zu können^[1]. Das bisherige Interesse bezog sich im wesentlichen auf die Modifizierung der elektronischen und optischen Eigenschaften, der Supraleitung und der Struktur in Abhängigkeit vom Reaktionszustand. Wir berichten hier über die Steuerung *magnetischer* Eigenschaften durch Phasenumwandlungen über reversible Elektronen/Ionen-Transferreaktionen bei 300 K mit Kupferselenospinellen $\text{Cu}_{1+y}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ als Modellsystem. Der Vorgang ist korreliert mit der Änderung des stöchiometrischen Index y ; bei einer kritischen Konzentration y_c findet die *isotherme* Phasenumwandlung statt nach dem Schema



Strukturen des Spinelltyps weisen formal einen Überschuss an tetraedrischen und oktaedrischen Gitterleerstellen auf, die sich potentiell für Aufnahme und Volumentransport zusätzlicher Kationen eignen. Wir konnten bereits nachweisen, daß Kupferchalkogenospinelle mit geeigneten elektronischen Eigenschaften und beweglichen Cu^{\oplus} -Ionen prinzipiell zu topotaktischen Redoxreaktionen fähig sind^[2]. Da der Kupferchromselenospinell CuCr_2Se_4 bei Raumtemperatur sowohl metallische als auch ferromagnetische Eigenschaften hat^[3], untersuchten wir das elektrochemische Verhalten dieser Verbindung in aprotischen und in wässrigen Elektrolytlösungen ($\text{Cu}^{\oplus}/\text{CH}_3\text{CN}$, $\text{Cu}^{2\oplus}/\text{H}_2\text{O}$). Wir fanden, daß die Kupfer-Ionen in CuCr_2Se_4 beweglich sind; der gemessene chemische Diffusionskoeffizient entspricht $\bar{D}(300\text{ K}) = 5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Der Selenospinell vermag reversible Elektronen/Ionen-Transferreaktionen einzugehen. Gleichung (a) und (b) beschreiben diese Prozesse für den Fall von Cu^{\oplus} - bzw. $\text{Cu}^{2\oplus}$ -Elektrolyten.



Das Potential-Ladungstransfer-Diagramm unter dynamischen Bedingungen (galvanostatische Reaktion) sowie

[*] Prof. Dr. R. Schöllhorn, Dipl.-Chem. A. Payer
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12