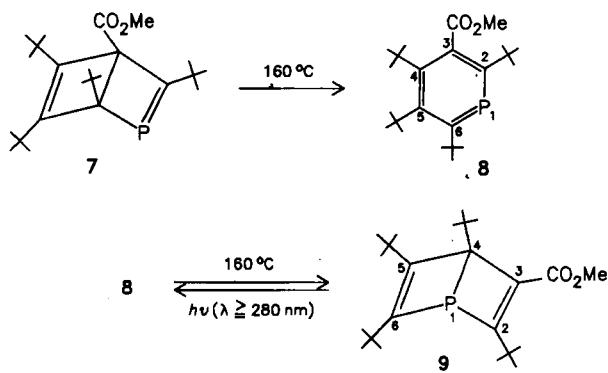


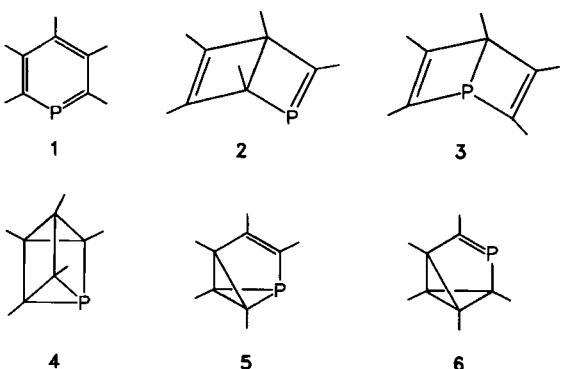
- [9] Umsetzung analog **6b** [8].
 [10] Thioxophosphane $R-P=S$ sind kurzlebig und lassen sich nur durch Abfangreaktionen nachweisen: R. Hussong, H. Heydt, M. Regitz, *Phosphorus Sulfur* 25 (1985) 201.
 [11] Trimethylsilylimino[bis(trimethylsilyl)amino]phosphoran: $\delta = 326$; O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2123; Übersicht: E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* 10 (1980) 193.
 [12] Zum Vergleich (Triethylphosphoranyliid)diethoxyphosphorylphosphoran: $\delta = 44$ bzw. -218 , $^1J_{PP} = 444$ Hz [6].
 [13] Die versuchswise *E/Z*-Zuordnung beruht auf Beobachtungen an den beiden geometrischen Isomeren eines Methylenphosphans (**9**, $X = CPh$, $R = R' = tBu$), bei dem sowohl die Silylsubstituenten (1H -NMR) als auch der Phosphor des *E*-Isomers bei jeweils tieferem Feld absorbieren.



Isomerisierungsreaktionen im System Dewar-Phosphinin/Phosphaprismen/Phosphabenzvalen/Phosphinin**

Von Karsten Blatter, Wolfgang Rösch, Uwe-Josef Vogelbacher, Jürgen Fink und Manfred Regitz*

Von den klassischen Valenzisomeren der Phosphinine **1** waren bisher nur 2-Dewar-Phosphinine **2** beschrieben worden^[1]. Von diesen ausgehend berichten wir über die Synthese von 1-Dewar-Phosphininen **3**, Phosphaprismen **4** und Phosphabenzvalenen mit $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphor **5**. Deren Isomere **6** mit zweifach koordiniertem Phosphor bleiben nach wie vor unbekannt.



Erhitzt man das 2-Dewar-Phosphinin **7** vier Tage ohne Solvens auf 160°C, so erhält man nach Kugelrohrdestillation des Rohproduktes (165°C/10⁻³ Torr) sowie anschließender Chromatographie^[2] das 1-Dewar-Phosphinin **9** (Fp = 39°C; farblose Kristalle; Ausb. 44%). Die Änderung der Koordination des Phosphors bei der Isomerisierung **7** → **9** ist mit einer kräftigen Hochfeldverschiebung der ^{31}P -Resonanz (Tabelle 1) verbunden. Darüber hinaus zeigt der Bicyclus **9** im Gegensatz zu **7** nunmehr vier olefinische Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 1).

Es liegt auf der Hand, das Phosphinin **8** als Zwischenstufe der Dewar-Phosphinin/Dewar-Phosphinin-Umlagerung **7** → **9**^[3] zu postulieren. Zumindest lässt sich zeigen, daß photochemisch ($\lambda \geq 280$ nm, $CDCl_3$) aus **9** erhaltenes Phosphinin **8** (Herstellung aus **13** und Struktur siehe unten) unter authentischen, thermischen Bedingungen rückisomerisiert.

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. K. Blatter, Dipl.-Chem. W. Rösch, Dipl.-Chem. U.-J. Vogelbacher, Dr. J. Fink
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 15. Mitteilung: M. Regitz, W. Rösch, T. Allspach, U. Annen, K. Blatter, J. Fink, M. Hermendorf, H. Heydt, U.-J. Vogelbacher, O. Wegner, *Phosphorus Sulfur*, im Druck.

Bestraht man den Bicyclus **7** 4 h bei $-40^\circ C$ ^[4], so entsteht in einer vergleichsweise schnellen, intramolekularen [2 + 2]-Cycloaddition als Hauptprodukt das Phosphaprismen **10** (Fp = 71°C; farblose Kristalle; Ausb. 40%); daneben bilden sich das Phosphinin **8** und das Phosphabenzvalen **14** (jeweils 10%). Die NMR-Daten von **10** lassen keine Zweifel an der Struktur des Tetracyclus (Tabelle 1): Der Bereich olefinischer Kohlenstoffatome ist signalfrei, die Phosphor-Resonanz weist die erwartete diamagnetische Verschiebung ($\delta = -130.2$) relativ zu **7** ($\delta = 314.8$) auf.

Daß die beiden Isomere **8** und **14** photochemische Folgeprodukte des primär bei der Bestrahlung von **7** gebildeten Phosphaprismans **10** sind, zeigt das Produktbild der unter gleichen Bedingungen vorgenommenen „Langzeitphotolyse“ (13 h^[4]) von **7**: Nach chromatographischer Produkttrennung erhält man nur noch **8** (Fp = 71°C; gelbe Kristalle) und **14** (Fp = 76°C; farblose Kristalle; Verhältnis $\approx 1:1$). Verfolgt man diese Reaktion ^{31}P -NMR-spektroskopisch, so sieht man, daß in der bei $-40^\circ C$ gehaltenen Photolyselösung nur **14** ($\delta = -83.3$) und offenbar ein weiteres Phosphabenzvalen **13** ($\delta = -89.8$) enthalten sind, aber nicht **8**. Bei der Aufarbeitung (20°C) wandelt sich das Isomer **13** thermisch in das Phosphinin **8** um. Endgültige Klarheit verschafft die Bestrahlung von **8** bei $-40^\circ C$ ^[4], die ausschließlich **13** liefert (^{31}P -NMR); beim Auftauen bildet sich das Heteroaren **8** zurück.

Die Bildung der Phosphabenzvalene **13** und **14** aus **10** läßt sich so erklären, daß entweder dessen Bindungen C-

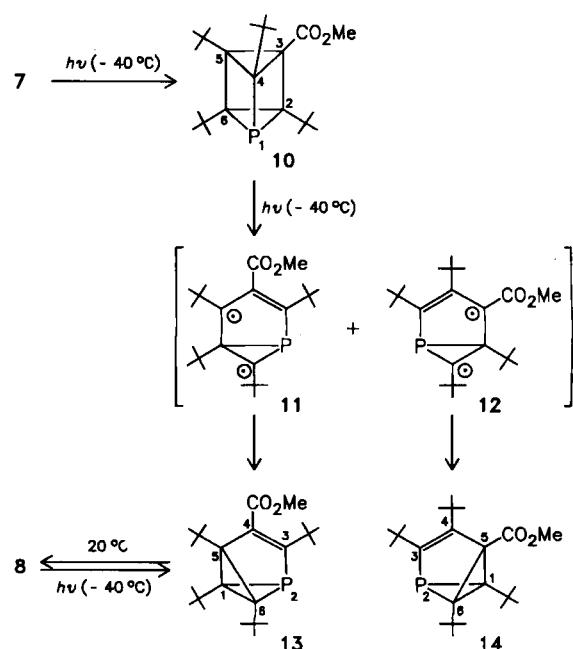


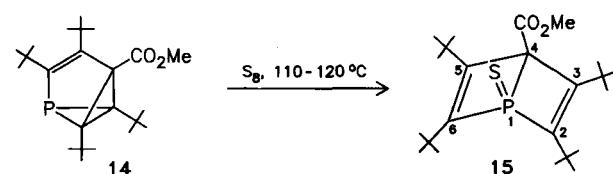
Tabelle 1. ^1H - [a], ^{13}C - [b] und ^{31}P -NMR-Daten [c] des Phosphinins 8 sowie der Valenzisomere 9, 10, 13 und 14 sowie des Derivats 15.

8: ^1H -NMR: $\delta = 1.23, 1.26$ (2s, 9H, tBu), 1.36, 1.60 (2d, $^4\text{J}/\text{H} = 1.8$ Hz, 9H, tBu), 3.83 (s, 3H, OMe); ^{13}C -NMR: $\delta = 133.8$ (d, $^2\text{J}/\text{P} = 13.8$ Hz, C-3), 150.2 (d, $^1\text{J}/\text{P} = 11.9$ Hz, C-4), 157.0 (d, $^2\text{J}/\text{P} = 11.7$ Hz, C-5), 170.9 (d, $^1\text{J}/\text{P} = 51.2$ Hz, C-2), 173.5 (d, $^1\text{J}/\text{P} = 55.3$ Hz, C-6); ^{31}P -NMR: $\delta = 188.0, 188.9$ (Verhältnis 2:1) [d]
9: ^1H -NMR: $\delta = 1.10$ (d, $^4\text{J}/\text{H} = 1.0$ Hz, 18H, tBu), 1.15, 1.13 (2d, $^4\text{J}/\text{H} = 1.5$ Hz, 9H, tBu), 3.70 (s, 3H, OMe); ^{13}C -NMR: $\delta = 47.5$ (d, $^1\text{J}/\text{P} = 47.6$ Hz, C-4), 139.2 (d, $^2\text{J}/\text{P} = 5.0$ Hz, C-3), 160.2 (d, $^1\text{J}/\text{P} = 21.9$ Hz, C-6), 162.6 (d, $^2\text{J}/\text{P} = 15.0$ Hz, C-5), 177.1 (d, $^1\text{J}/\text{P} = 32.6$ Hz, C-2); ^{31}P -NMR: $\delta = -19.0$ [e]
10: ^1H -NMR: $\delta = 1.06, 1.11$ (2s, 9H, tBu), 1.16 (s, 18H, tBu), 3.66 (s, 3H, OMe); ^{13}C -NMR: $\delta = 34.6$ (s, C-3), 46.0 (s, C-5), 64.8 (d, $^1\text{J}/\text{P} = 19.5$ Hz, C-2), 67.2 (d, $^1\text{J}/\text{P} = 11.8$ Hz, C-6), 68.8 (s, C-4); ^{31}P -NMR: $\delta = -130.2$
13 [f]: ^1H -NMR: $\delta = 1.10, 1.23$ (2s, 9H, tBu), 1.33 (d, $^4\text{J}/\text{H} = 1.2$ Hz, 18H, tBu), 3.63 (s, 3H, OMe); ^{13}C -NMR: $\delta = 71.6$ (d, $^2\text{J}/\text{P} = 6.7$ Hz, C-5), 93.4, 94.3 (2d, $^1\text{J}/\text{P} = 35.4$ bzw. 36.5 Hz, C-1/C-6) [g], 142.3 (s, C-4), 157.0 (d, $^1\text{J}/\text{P} = 41.9$ Hz, C-3); ^{31}P -NMR: $\delta = -89.8$
14: ^1H -NMR: $\delta = 1.17$ (s, 9H, tBu), 1.19 (d, $^4\text{J}/\text{H} = 1.1$ Hz, 18H, tBu), 1.32 (d, $^4\text{J}/\text{H} = 1.6$ Hz, 9H, tBu), 3.65 (s, 3H, OMe); ^{13}C -NMR: $\delta = 61.2$ (s, C-5), 84.9 (d, $^1\text{J}/\text{P} = 34.9$ Hz, C-1/C-6), 149.3 (d, $^1\text{J}/\text{P} = 40.3$ Hz, C-3), 156.2 (d, $^2\text{J}/\text{P} = 2.3$ Hz, C-4); ^{31}P -NMR: $\delta = -83.3$
15: ^1H -NMR: $\delta = 1.39, 1.44$ (2s, 18H, tBu), 3.76 (s, 3H, OMe); ^{13}C -NMR: $\delta = 65.0$ (d, $^1\text{J}/\text{P} = 60.1$ Hz, C-4), 158.2 (d, $^1\text{J}/\text{P} = 36.2$ Hz, C-2/C-6), 165.8 (d, $^2\text{J}/\text{P} = 15.4$ Hz, C-3/C-5); ^{31}P -NMR: $\delta = 39.3$

[a] 90 MHz, CDCl_3 , TMS (int.). [b] 50.2 MHz, CDCl_3 , TMS (int.). [c] 80.8 MHz, CDCl_3 , 85proz. H_3PO_4 (ext.). [d] Vermutlich handelt es sich um ein Konformerenproblem. [e] 7 (zum Vergleich): $\delta = 314.8$. [f] Messungen bei -40°C . [g] Das Phänomen ist durch Rotationsbehinderung der Estergruppe erkläbar: Sie hebt die Spiegelebene in 13 auf, so daß C-1 und C-6 nicht mehr äquivalent sind.

2/C-3 und C-4/C-5 (\rightarrow 11) oder C-5/C-6 und C-4/C-3 (\rightarrow 12) gespalten werden und die dabei gebildeten Diradikale zur Produktbildung [11 \rightarrow 13 (\rightarrow 8) und 12 \rightarrow 14] führen.

Die Konstitution der Phosphabenzvalene ist in Einklang mit deren NMR-Spektren (Tabelle 1). Für das Phosphinin 8 liegt eine Kristallstrukturanalyse vor. Sie zeigt eine durch die sterischen Verhältnisse bedingte verdrillte Bootform; die Atome C-2 und C-5 stellen „Heck“ und „Bug“ dar. Die Winkel zur idealisierten Basisebene betragen 17.9 (Abwinkelung um die Achse P1/C3) und 33.7° (Abwinkelung um die Achse C4/C6). Dies ist die unseres Wissens größte bisher beobachtete Abweichung eines Arens oder Heteroarens von der Planarität^[5].



Schließlich lässt sich das Phosphabenzvalen 14 durch Erhitzen mit Schwefel ohne Lösungsmittel (12 h, 110–120°C) in das 1-Dewar-Phosphinin-sulfid 15 umwandeln ($\text{Fp} = 107^\circ\text{C}$, farblose Kristalle, Ausb. 65%). Der Bicyclus zeigt die sich aus der C_s -Symmetrie ergebenden ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Folgen (Tabelle 1). Die chemische Verschiebung des Phosphors ($\delta = 39.3$) entspricht etwa der in 1-Methyl-1-phosphacyclohexan-1-sulfid ($\delta = 33.9$)^[6]. Ferner liegt eine Kristallstrukturanalyse von 15 vor^[7].

Eingegangen am 15. September 1986 [Z 1930]

[1] J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 280.

[2] MPLC-System 681 der Firma Büchi, Säule: 46 · 2.6 cm, Kieselgel Merck (15–25 μm), Petrolether/Ether 30:1.

[3] Dewar-Benzol/Dewar-Benzol-Isomerisierung: G. Maier, K. A. Schneider, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1022; H. Wingert, M. Regitz, *Chem. Ber.* 119 (1986) 244; Dewar-Pyridin/Dewar-Pyridin-Isomerisierung: J. Fink, M. Regitz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1986, 239.

[4] Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK 125 W, Pyrex-Filter, CDCl_3 .

[5] Die sterisch aufwendigen Substituenten von 8 verursachen von der Norm abweichende C-C- und P-C-C-Innenwinkel (116.8–124.0° bzw. 118.4–119.8°) sowie eine geringfügige Dehnung der Bindungen des Sechsringes (P-C-Abstände: 1.730 und 1.758 Å; C-C-Abstände: 1.402–1.437 Å). Weitere Details siehe G. Maas, J. Fink, H. Wingert, K. Blatter, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987), im Druck.

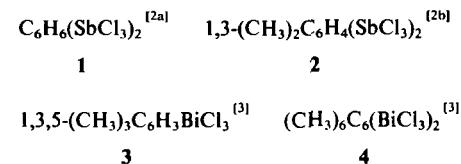
[6] L. D. Quinn: *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, Wiley, New York 1981, S. 204.

[7] Bindungslängen und -winkel von 15 liegen im üblichen Bereich und weisen keine Besonderheiten auf. Die beiden Phosphacyclobuteneinheiten P1, C2, C3, C4 und P1, C4, C5, C6 sind innerhalb der fünf- bzw. dreiaischen Standardabweichungen planar; der Faltwinkel beträgt 117.1°. J. Fink, M. Regitz, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Kaiserslautern 1986.

$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{BiCl}_2]\text{AlCl}_4$ und $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{BiCl}_2]\text{AlCl}_4$ – Verbindungen mit η^6 -arenkomplexierten BiCl_2^\oplus -Einheiten

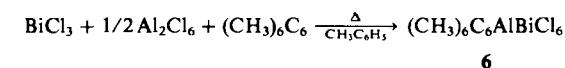
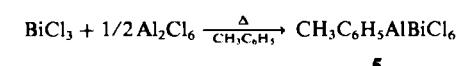
Von Walter Frank*, Jürgen Weber und Elisabeth Fuchs

Seit der Entdeckung der Menshutkin-Komplexe vor über 100 Jahren ist bekannt, daß Element(III)-halogenide der 5. Hauptgruppe des Periodensystems Arenkomplexe bilden^[1]. Ergebnisse struktureller Untersuchungen liegen z.B. für die Verbindungen 1–4 vor.



Trotz der für Strukturchemiker und Bindungstheoretiker interessanten Aspekte, die sich aus dem Vergleich dieser Verbindungen mit Arenkomplexen kationischer Spezies wie SbCl_2^\oplus oder BiCl_2^\oplus ergeben sollten, wurde die η^6 -Arenkomplexierung solcher Einheiten bisher nicht systematisch untersucht. Einen ersten Versuch unternahmen Amma et al., denen die Charakterisierung einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_6\text{AlBiCl}_6$ aber nur unvollständig gelang^[4].

Im Verlauf unserer Arbeiten über die Fähigkeit von Aluminiumtrichlorid, Chlorid-Ionen aus Bismut(III)-chlorid zu abstrahieren, isolierten wir in Gegenwart von Toluol bzw. Hexamethylbenzol die extrem hydrolyseempfindlichen Titelverbindungen 5 (gelbe, „weiche“ Kristalle, $\text{Fp} = 83^\circ\text{C}$) bzw. 6 (orange Kristalle, $\text{Fp} = 180^\circ\text{C}$)^[5]. (In den Reaktionsgleichungen ist die Zusammensetzung (Elementaranalyse) angegeben.)



[*] Dr. W. Frank, J. Weber, E. Fuchs
Anorganische Chemie der Universität
Im Stadtwald, D-6600 Saarbrücken