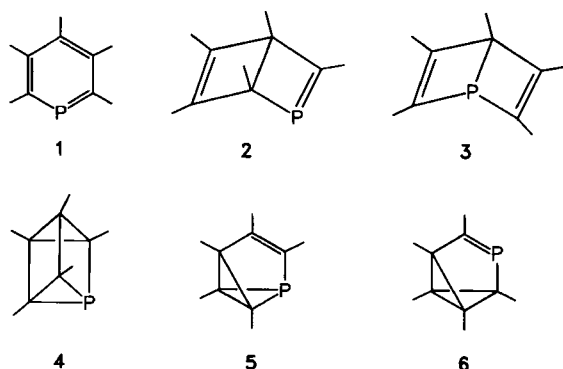


- [9] Umsetzung analog **6b** [8].
 [10] Thioxophosphane R–P=S sind kurzlebig und lassen sich nur durch Abfangreaktionen nachweisen: R. Hussong, H. Heydt, M. Regitz, *Phosphorus Sulfur* 25 (1985) 201.
 [11] Trimethylsilylimino[bis(trimethylsilyl)amino]phosphan: $\delta = 326$; O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2123; Übersicht: E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* 10 (1980) 193.
 [12] Zum Vergleich (Triethylphosphoranyliden)diethoxyphosphorylphosphan: $\delta = 44$ bzw. -218 , $^1J_{P,P} = 444$ Hz [6].
 [13] Die versuchsweise E/Z-Zuordnung beruht auf Beobachtungen an den beiden geometrischen Isomeren eines Methylene phosphans (**9**, X = CPh, R = R' = *t*Bu), bei dem sowohl die Silylsubstituenten (1H -NMR) als auch der Phosphor des E-Isomers bei jeweils tieferem Feld absorbieren.

Isomerisierungsreaktionen im System Dewar-Phosphinin/Phosphaprisman/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**, Phosphaprismanen **4** und Phosphabenzvalenen mit $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphor **5**. Deren Isomere **6** mit zweifach koordiniertem Phosphor bleiben nach wie vor unbekannt.

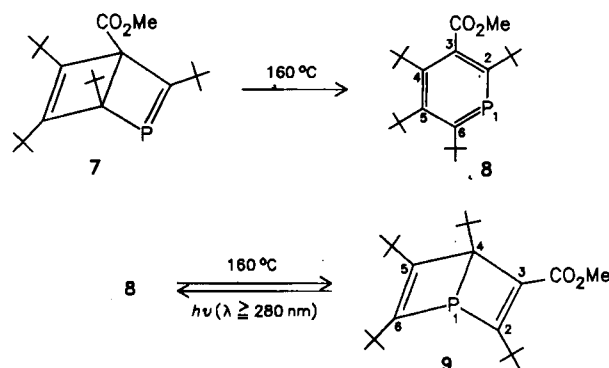


Erhitzt man das 2-Dewar-Phosphinin **7** vier Tage ohne Solvens auf 160°C , so erhält man nach Kugelrohrdestillation des Rohproduktes ($165^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) sowie anschließender Chromatographie^[2] das 1-Dewar-Phosphinin **9** (Fp = 39°C ; farblose Kristalle; Ausb. 44%). Die Änderung der Koordination des Phosphors bei der Isomerisierung $7 \rightarrow 9$ 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 $7 \rightarrow 9$ ^[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. Hermesdorf, H. Heydt, U.-J. Vogelbacher, O. Wegner, *Phosphorus Sulfur*, im Druck.



Bestrahlt man den Bicyclus **7** 4 h bei -40°C ^[4], so entsteht in einer vergleichsweise schnellen, intramolekularen [2+2]-Cycloaddition als Hauptprodukt das Phosphaprisman **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°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°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–

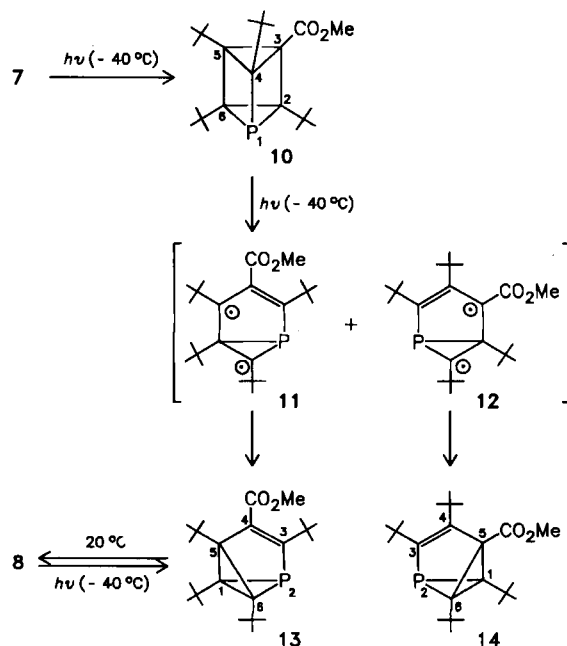


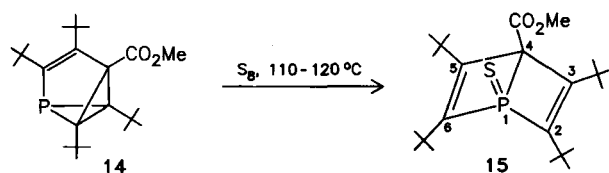
Tabelle 1. ^1H -[a], ^{13}C -[b] und ^{31}P -NMR-Daten [c] des Phosphinins **8** sowie der Valenzisomere **9**, **10**, **13** und **14** sowie des Derivats **15**.

8 : ^1H -NMR: $\delta = 1.23, 1.26$ (2s, 9H, <i>t</i> Bu), 1.36, 1.60 (2d, $^4\text{JP}/\text{H} = 1.8$ Hz, 9H, <i>t</i> Bu), 3.83 (s, 3H, OMe); ^{13}C -NMR: $\delta = 133.8$ (d, $^2\text{JP}/\text{C} = 13.8$ Hz, C-3), 150.2 (d, $^2\text{JP}/\text{C} = 11.9$ Hz, C-4), 157.0 (d, $^2\text{JP}/\text{C} = 11.7$ Hz, C-5), 170.9 (d, $^1\text{JP}/\text{C} = 51.2$ Hz, C-2), 173.5 (d, $^1\text{JP}/\text{C} = 55.3$ Hz, C-6); ^{31}P -NMR: $\delta = 188.0, 188.9$ (Verhältnis 2:1) [d]
9 : ^1H -NMR: $\delta = 1.10$ (d, $^4\text{JP}/\text{H} = 1.0$ Hz, 18H, <i>t</i> Bu), 1.15, 1.13 (2d, $^4\text{JP}/\text{H} = 1.5$ Hz, 9H, <i>t</i> Bu), 3.70 (s, 3H, OMe); ^{13}C -NMR: $\delta = 47.5$ (d, $^1\text{JP}/\text{C} = 47.6$ Hz, C-4), 139.2 (d, $^2\text{JP}/\text{C} = 5.0$ Hz, C-3), 160.2 (d, $^1\text{JP}/\text{C} = 21.9$ Hz, C-6), 162.6 (d, $^2\text{JP}/\text{C} = 15.0$ Hz, C-5), 177.1 (d, $^1\text{JP}/\text{C} = 32.6$ Hz, C-2); ^{31}P -NMR: $\delta = -19.0$ [e]
10 : ^1H -NMR: $\delta = 1.06, 1.11$ (2s, 9H, <i>t</i> Bu), 1.16 (s, 18H, <i>t</i> Bu), 3.66 (s, 3H, OMe); ^{13}C -NMR: $\delta = 34.6$ (s, C-3), 46.0 (s, C-5), 64.8 (d, $^1\text{JP}/\text{C} = 19.5$ Hz, C-2), 67.2 (d, $^1\text{JP}/\text{C} = 11.8$ 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, <i>t</i> Bu), 1.33 (d, $^4\text{JP}/\text{H} = 1.2$ Hz, 18H, <i>t</i> Bu), 3.63 (s, 3H, OMe); ^{13}C -NMR: $\delta = 71.6$ (d, $^2\text{JP}/\text{C} = 6.7$ Hz, C-5), 93.4, 94.3 (2d, $^1\text{JP}/\text{C} = 35.4$ bzw. 36.5 Hz, C-1/C-6) [g], 142.3 (s, C-4), 157.0 (d, $^1\text{JP}/\text{C} = 41.9$ Hz, C-3); ^{31}P -NMR: $\delta = -89.8$
14 : ^1H -NMR: $\delta = 1.17$ (s, 9H, <i>t</i> Bu), 1.19 (d, $^4\text{JP}/\text{H} = 1.1$ Hz, 18H, <i>t</i> Bu), 1.32 (d, $^4\text{JP}/\text{H} = 1.6$ Hz, 9H, <i>t</i> Bu), 3.65 (s, 3H, OMe); ^{13}C -NMR: $\delta = 61.2$ (s, C-5), 84.9 (d, $^1\text{JP}/\text{C} = 34.9$ Hz, C-1/C-6), 149.3 (d, $^1\text{JP}/\text{C} = 40.3$ Hz, C-3), 156.2 (d, $^2\text{JP}/\text{C} = 2.3$ Hz, C-4); ^{31}P -NMR: $\delta = -83.3$
15 : ^1H -NMR: $\delta = 1.39, 1.44$ (2s, 18H, <i>t</i> Bu), 3.76 (s, 3H, OMe); ^{13}C -NMR: $\delta = 65.0$ (d, $^1\text{JP}/\text{C} = 60.1$ Hz, C-4), 158.2 (d, $^1\text{JP}/\text{C} = 36.2$ Hz, C-2/C-6), 165.8 (d, $^2\text{JP}/\text{C} = 15.4$ 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 erklärbar: 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 verdrehte 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, $110-120^\circ\text{C}$) in das 1-Dewar-Phosphininsulfid **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]

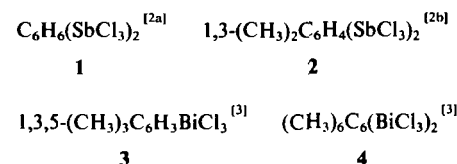
[1] J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 280.

- [2] MPLC-System 681 der Firma Büchi, Säule: 46 \times 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-C- und P-C-C-Innenwinkel ($116.8-124.0^\circ$ bzw. $118.4-119.8^\circ$) sowie eine geringfügige Dehnung der Bindungen des Sechsrings (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. dreifachen Standardabweichungen planar; der Faltungswinkel beträgt 117.1° . J. Fink, M. Regitz, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Kaiserslautern 1986.

[CH₃C₆H₅BiCl₂][AlCl₄] und [(CH₃)₆C₆BiCl₂][AlCl₄] - Verbindungen mit η^6 -arenkomplexierten BiCl₂⁺-Einheiten

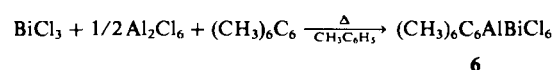
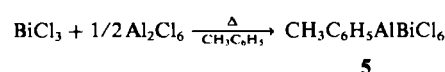
Von Walter Frank*, Jürgen Weber und Elisabeth Fuchs

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^+ oder BiCl_2^+ 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