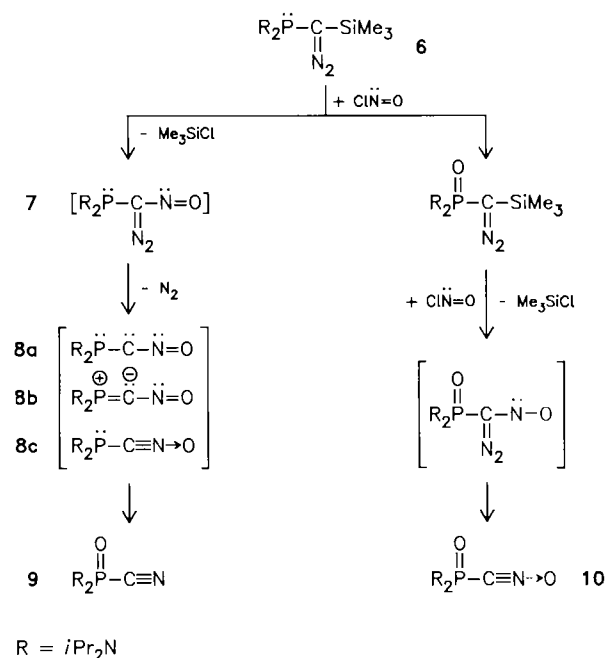


α -Nitroso- α -phosphinocarbene wie **8a** können als Nitroso- λ^5 -phosphaacetylene **8b** (als Zwitterion formuliert) oder als λ^3 -Phosphinonitriloxide **8c** betrachtet werden. Wir versuchten nun, ausgehend vom [Diazo(trimethylsilyl)methyl]phosphan **6**^[2a], die Diazo(nitroso)-Vorstufe **7** (analog **2**^[7]) zu synthetisieren. Anscheinend sind sowohl **7** als auch **8** instabil; **8** lagert sich unter Sauerstoffverschiebung^[2b] in das Nitril des Phosphanoxids **9**^[8] um, das in 75% Ausbeute isoliert werden konnte. Außerdem ließ sich das Nitriloxid **10**^[8] in 15% Ausbeute isolieren. **10** entsteht vermutlich durch Oxidation des Edukts **6** und anschließende Reaktion mit einem zweiten Molekül Nitrosylchlorid.



Es sei darauf hingewiesen, daß Nitriloxide bisher nur aus organischen Verbindungen mit C–N–O-Gruppierung hergestellt werden konnten. Daß die Umwandlung organischer Verbindungen mit CN-Einfach-, -Doppel- oder -Dreifachbindung in Nitriloxide oder daß sogar die Einführung einer NO-Gruppe in organische Verbindungen unter direkter Bildung derartiger Spezies möglich ist, war bisher auch nicht andeutungsweise bekannt.

Eingegangen am 21. September 1987 [Z 2433]

- [1] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 22 (1889) 2161.
 [2] a) A. Baceiredo, G. Bertrand, G. Sicard, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4781; b) A. Baceiredo, A. Igau, G. Bertrand, M. J. Menu, Y. Dartiguenave, J. J. Bonnet, *ibid.* 108 (1986) 7868; c) A. Baceiredo, G. Bertrand, *Phosphorus Sulfur* 26 (1986) 57; d) G. Bertrand, A. Baceiredo, G. Sicard, M. Granier, *ibid.* 30 (1987) 353.
 [3] a) G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, *Angew. Chem.* 23 (1984) 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 459; b) A. Baceiredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6088; c) A. Baceiredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, F. El Anba, G. Manuel, *ibid.* 107 (1985) 3948; d) J. P. Majoral, G. Bertrand, A. Baceiredo, E. Ocando, *Phosphorus Sulfur* 27 (1986) 75; e) J. Boske, E. Niecke, E. Ocando, J. P. Majoral, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2695; f) G. Bertrand, J. P. Majoral, A. Baceiredo, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 17.
 [4] Übersichten siehe z. B.: a) A. Quilico, *Chim. Ind. (Milan)* 53 (1971) 157; b) C. Grundmann, P. Grunanger: *The Nitrile Oxides*, Springer, Berlin 1971; c) J. Andree, *Chem. Listy* 67 (1973) 1138; d) H. Stamm, *Method. Chim.* 6 (1975) 329.
 [5] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75 (1963) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 565.

- [6] Synthese von **1**: Eine Lösung von 344 mg **6** [2a] in Toluol wurde mit 64 mg Schwefel versetzt und bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieben 357 mg **1** (95% Ausbeute), die durch Säulenchromatographie gereinigt wurden.
 [7] Durch eine Lösung von 200 mg **1** in Toluol wird bei -78°C Nitrosylchlorid im Überschuß geleitet. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Entfernen des Solvens wird **3** säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Ether, 90/10, $R_f = 0.8$).
 [8] **1**: Gelbes Öl; R_f (Hexan/Ether 90/10) 0.8; ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = +65$; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.55$ (s, 9H, CH_3Si), 1.4 (d, $J(\text{H,H}) = 7$ Hz, 12H, CH_3), 1.5 (d, $J(\text{H,H}) = 7$ Hz, 12H, CH_3), 3.8 (sept d, $J(\text{H,H}) = 7$ Hz, $J(\text{P,H}) = 16$ Hz, 4H, CH); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2050$ (CN_2) cm^{-1} ; MS: m/z 376 (M^+). – **3**: ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = +27$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.3$ (d, $J(\text{H,H}) = 7$ Hz, 12H, CH_3), 1.4 (d, $J(\text{H,H}) = 7$ Hz, 12H, CH_3), 3.7 (sept d, $J(\text{H,H}) = 7$ Hz, $J(\text{P,H}) = 14$ Hz, 4H, CH); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 22.17$, 22.82 (s, CH_3), 46.87 (d, $J(\text{P,C}) = 5.3$ Hz, CH). CNO-Kohlenstoffatom nicht beobachtbar (vgl. [9]); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2610$, 2210, 1310 (CNO) cm^{-1} ; MS: m/z 305 (M^+), 263 ($M^+ - \text{CNO}$). – **4**: Fp = 115°C ; R_f (Pentan/Ether 95/5) 0.4; ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = +23$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.1$ (d, $J(\text{H,H}) = 7$ Hz, 12H, CH_3), 1.3 (d, $J(\text{H,H}) = 7$ Hz, 12H, CH_3), 3.5 (sept d, $J(\text{H,H}) = 7$ Hz, $J(\text{P,H}) = 20$ Hz, 4H, CH); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2180$ (CN) cm^{-1} ; MS: m/z 289 (M^+). – **5**: ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = +49$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.2$ (d, $J(\text{H,H}) = 7$ Hz, 12H, CH_3), 1.4 (d, $J(\text{H,H}) = 7$ Hz, 12H, CH_3), 3.5 (sept d, $J(\text{H,H}) = 7$ Hz, $J(\text{P,H}) = 14$ Hz, 4H, CH); IR (CDCl_3): $\tilde{\nu} = 2250$ (NCO) cm^{-1} . – **9**: Fp = 68°C ; R_f (Ether) 0.5; ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -10$; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.4$ (d, $J(\text{H,H}) = 7$ Hz, 12H, CH_3), 1.6 (d, $J(\text{H,H}) = 7$ Hz, 12H, CH_3), 3.7 (sept d, $J(\text{H,H}) = 7$ Hz, $J(\text{P,H}) = 14$ Hz, 4H, CH); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2190$ (CN), 1245 (PO) cm^{-1} ; MS: m/z 273 (M^+). – **10**: gelbes Öl. ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -7$; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.3$ (d, $J(\text{H,H}) = 7$ Hz, 12H, CH_3), 1.4 (d, $J(\text{H,H}) = 7$ Hz, 12H, CH_3), 3.4 (sept d, $J(\text{H,H}) = 7$ Hz, $J(\text{P,H}) = 18$ Hz, 4H, CH); IR (C_6D_6): $\tilde{\nu} = 2220$, 1330 (CNO), 1250 (PO) cm^{-1} ; MS: m/z 289 (M^+).
 [9] M. Christl, J. P. Warren, B. L. Hawkins, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4392.

Ein konjugiertes Bis(tetrathiafulvalen)-System mit Tetrathia-s-indacen-Teilstruktur**

Von Peter Wolf, Herbert Naarmann und Klaus Müllen*

Professor Helmut Dörfel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Anisotropie des Ladungstransports in stapelförmigen Ladungsübertragungs(CT)-Komplexen der Tetrathiafulvalen(TTF)-Reihe^[1,2] führt unterhalb einer kritischen Temperatur zu Reorganisationen des Kristallgitters und damit zum Zusammenbruch „metallischer“ Zustände^[3,4]. Die Verzerrungen im Kristallgitter lassen sich verhindern, wenn der Elektronenaustausch zwischen benachbarten Donorstapeln erleichtert und somit die Dimensionalität des Leitungsvorganges erhöht wird. Typische Beispiele sind CT-Komplexe des Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalens, in denen die Dimensionalitätssteigerung aus der speziellen, nicht vorhersagbaren Kristallstruktur resultiert^[5]. Ein anderer, vergleichsweise selten beschrittener Weg besteht darin, die Delokalisation von Elektronen über benachbarte Donorstapel durch kovalente Bindungen zu ermöglichen. Diesem Konzept folgend entwickelten wir Donorsysteme aus größeren Molekülen, die konjugativ verknüpfte TTF-Einheiten enthalten.

Wir beschreiben das Dibenzo-, Bis“-TTF **1c** mit einer Benzoleinheit als „konjugativer Brücke“. Als geeigneter Vorläufer erschien uns das Tetrathia-s-indacendithion-System **2**, jedoch ist die Stammverbindung **2a** ($R = H$) wegen ihrer sehr geringen Löslichkeit in organischen Solventien nicht geeignet^[6]. Der Vorteil von **2** besteht darin, daß lös-

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. P. Wolf
 Institut für Organische Chemie der Universität
 J.-J.-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz 1
 Dr. H. Naarmann
 BASF Aktiengesellschaft, Kunststofflabor
 D-6700 Ludwigshafen

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie gefördert.