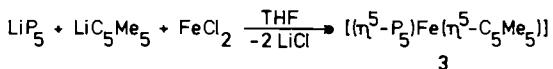
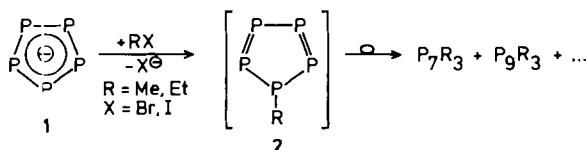


stoffe, deren Unlöslichkeit und mangelnde Flüchtigkeit die Charakterisierung erschweren. Das mit FeCl_2 in THF bei Raumtemperatur momentan entstehende schwarze



„ FeP_{10} “ weist jedoch – wie 1 – eine IR-Bande bei 815 cm^{-1} auf, die einen intakten aromatischen P_5 -Ring als Strukturelement anzeigen, da sie mit Sicherheit nicht durch freies 1 verursacht wird. Daß tatsächlich ein „Decaphosphapherrocen“ vorliegen könnte, wurde durch gezielte Ein-topfsynthese des gemischten Sandwich-Komplexes 3 (neben „ FeP_{10} “ und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}]$) aus LiP_5 , LiC_5Me_5 und FeCl_2 erhärtet^[1]; 3 ist mit der kürzlich von Scherer et al.^[19] durch Cothermolyse von $[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ mit P_4 erhaltenen Verbindung identisch.

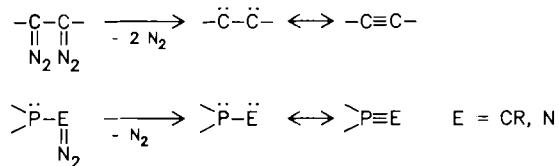
Eingegangen am 1. Oktober 1987 [Z 2452]

- [1] M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 544 (1987) 87; siehe auch M. Baudler, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 345; *Angew. Chem.* 99 (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 419.
- [2] M. Baudler, D. Düster, unveröffentlicht.
- [3] *NaP₅-Lösung*: Unter Inertgas werden 1.27 g (0.041 g-atom) frisch destillierter weißer Phosphor in einem Gemisch aus 160 mL THF und 5.04 g (0.019 mol) [18]Krone-6 mit 0.44 g (0.019 g-atom) Natriumpulver unter Röhren 3.5 h in der Siedehitze umgesetzt. Nach 24 h Stehen bei Raumtemperatur trennt man die Reaktionslösung von den schwerlöslichen Phosphiden durch Abheben über eine Fritte ab. Einengen auf die Hälfte des Ausgangsvolumens im Ölumpenvakuum (Badtemperatur 55°C, Kondensationsfalle –78°C) und erneute Kristallisation bei –30°C mit anschließender Filtration in der Kälte ergeben eine reine, ca. 10^{-2} M NaP_5 /[18]Krone-6/THF-Lösung. Aus dem Niederschlag kann NaP_5 in siedendem THF weiteres NaP_5 extrahiert werden; Gesamtausbeute (durch Intensitätsvergleich des ^{31}P -NMR-Singulets mit dem Signal einer Ph_3PCl -Lösung bekannter Konzentration ermittelt) 0.18 g (12%, bezogen auf Phosphor).
- [4] Über das Auftreten von 1 in einem Negativionen-Massenspektrum von rotem Phosphor bei 325°C berichteten J. T. Snodgrass, J. V. Coe, C. B. Freidhoff, K. M. McHugh, K. H. Bowen, *Chem. Phys. Lett.* 122 (1985) 332.
- [5] Massenspektrometer MAT-731 (Beschleunigungsspannung 8 kV, Nachbeschleunigung 7.5 kV) mit FAB-Ionenquelle 11 NF der Fa. Ion Tech Ltd., Teddington (10^{-5} Torr Xe, 7 kV, Cu-Target). Die Probenuferung erfolgte entweder a) durch Auftragen der auf 1/6 ihres Volumens eingeengten NaP_5 /[18]Krone-6/THF-Lösung auf ein mit flüssigem N_2 vorgekühltes Target und langsames Erwärmen in der Ionenquelle bei kontinuierlicher Spektrenregistrierung oder b) durch Vermischen der eingeengten Lösung mit Dibenzylketon als Matrix bei 25°C.
- [6] Cary 2300. Die Konzentration von ca. 10^{-2} M Stammlösungen wurde aus der Intensität des ^{31}P -NMR-Singulets abgeschätzt [3].
- [7] B. O. Wagner, H. F. Ebel, *Tetrahedron* 26 (1970) 5155.
- [8] Unter Inertgas werden 60 mg (0.47 mmol) wasserfreies FeCl_2 in 20 mL siedendem THF bis zum vollständigen Lösen gerührt. Die Lösung wird bei der gleichen Temperatur innerhalb von 10 min mit einer Suspension von 67 mg (0.47 mmol) LiC_5Me_5 und 19 mg (0.12 mmol) LiP_5 [1] in 30 mL THF versetzt. Nach 1 h Röhren wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter verminderter Druck vollständig entfernt. Man extrahiert den Rengrükstand dreimal mit je 30 mL siedendem Dichlormethan unter Röhren (jeweils 20 min). Abziehen des Lösungsmittels aus den vereinigten Extrakten und Umkristallisation aus *n*-Pentan ergeben 11 mg (27%) reines 3 (^{31}P -NMR, MS).
- [9] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* 99 (1987) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 59.

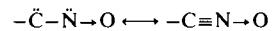
Ein neuer Weg zu Nitriloxiden über α -Nitroso-diazo-Derivate**

Von Ghislaine Sicard, Antoine Baceiredo, Guy Crocco und Guy Bertrand*

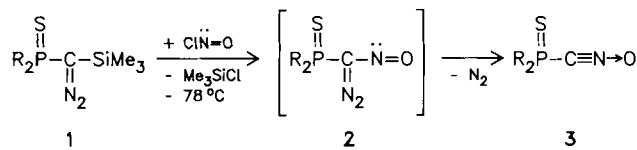
Seit 1889 ist bekannt, daß sich 1,2-Bis(diazo)-Derivate spontan zu Alkinen zersetzen – ein Hinweis auf die acetylenische Natur der 1,2-Bis(carbene)^[1]. Kürzlich haben wir dieses Konzept auf λ^5 -Phosphane übertragen, die direkt mit einer Diazomethyl-^[2] oder einer Azidogruppe^[3] verbunden sind, und konnten auf diese Weise neue Heteroelement-Verbindungen mit Mehrfachbindungen synthetisieren.



Nitriloxide^[4] können formal als „Nitrenoxide“ in α -Stellung zu einem Carben-Kohlenstoffatom angesehen werden^[5]:

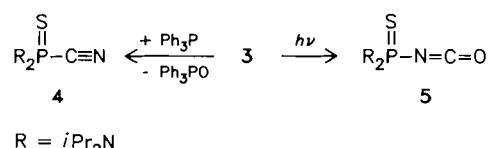


Aus diesem Grunde sind α -Nitroso-diazo-Derivate potentielle Vorstufen der Nitriloxide. Wir konnten bereits zeigen, daß die Kohlenstoff-Silicium-Bindung von trimethylsilylierten Diazoverbindungen leicht mit aktivierten Halogenverbindungen reagiert^[2b]. Da phosphorsubstituierte Nitriloxide bisher nicht bekannt waren, haben wir zunächst die Reaktion von Nitrosylchlorid mit dem [Diazotriphenylphosphin]methylphosphonsäure-Derivat 1^[6] untersucht^[7,8].



$\text{R} = i\text{Pr}_2\text{N}$

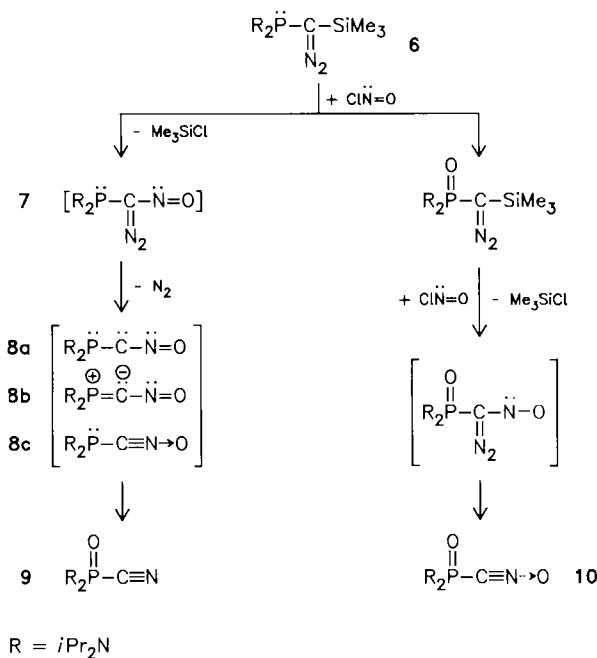
Die Stabilität des α -Nitroso-Derivats 2 reichte selbst bei –78°C für eine Charakterisierung nicht aus; dagegen ließ sich das λ^5 -phosphorsubstituierte Nitriloxid 3^[8] in 90% Ausbeute in Form weißer Kristalle isolieren ($\text{Fp}=60^\circ\text{C}$, Zers.). Das Derivat 3 verhält sich wie ein typisches Nitriloxid. Mit Triphenylphosphan bildet es nahezu quantitativ das Nitril 4^[8], während es bei Bestrahlung ($\lambda=254 \text{ nm}$) in 71% Ausbeute zum Isocyanat 5 isomerisiert^[8].



[*] Dr. G. Bertrand, G. Sicard, Dr. A. Baceiredo, Dr. G. Crocco
Laboratoire des Organométalliques, U. A. 477
Université Paul Sabatier
118, route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex (Frankreich)

[**] Wir danken Dr. I. Tkatchenko, Dr. Y. Dartiguenave und Dr. M. Dartiguenave (Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Toulouse), die uns Arbeitsmöglichkeiten einräumten, nachdem das Chemiegebäude der Université Paul Sabatier am 25. März 1987 zerstört worden war.

α -Nitroso- α -phosphinocarbene wie **8a** können als Nitroso- λ^5 -phosphaacetylene **8b** (als Zwitterion formuliert) oder als λ^3 -Phosphinonitroxide **8c** betrachtet werden. Wir versuchten nun, ausgehend vom [Diamo(trimethylsilyl)methyl]phosphan **6**^[2a], die Diazo(nitroso)-Vorstufe **7** (analog **2^[17]**) 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. Dartiguenauf, 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. Andrei, *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 353 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 (Heptan/Ether, 90/10, $R_f = 0.8$).

[8] 1: Gelbes Öl; R_f (Hexan/Ether 90/10) 0.8; $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = +65$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.55$ (s, 9 H, CH_3Si), 1.4 (d, $J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, 12 H, CH_3), 1.5 (d, $J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, 12 H, CH_3), 3.8 (sept d, $J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, $J(\text{P},\text{H}) = 16$ Hz, 4 H, CH); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2050$ (CN_2) cm^{-1} ; MS: m/z 376 (M^+). - 3: $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = +27$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.3$ (d, $J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, 12 H, CH_3), 1.4 (d, $J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, 12 H, CH_3), 3.7 (sept d, $J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, $J(\text{P},\text{H}) = 14$ Hz, 4 H, CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22.17$, 22.82 (s, CH_3), 46.87 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 5.3$ 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: $F_p = 115^\circ\text{C}$; R_f (Pentan/Ether 95/5) 0.4; $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +23$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.1$ (d, $J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, 12 H, CH_3), 1.3 (d, $J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, 12 H, CH_3), 3.5 (sept d, $J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, $J(\text{P},\text{H}) = 20$ Hz, 4 H, CH); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2180$ (CN) cm^{-1} ; MS: m/z 289 (M^+). - 5: $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +49$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.2$ (d, $J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, 12 H, CH_3), 1.4 (d, $J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, 12 H, CH_3), 3.5 (sept d, $J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, $J(\text{P},\text{H}) = 14$ Hz, 4 H, CH); IR (CDCl_3): $\tilde{\nu} = 2250$ (CNO) cm^{-1} . - 9: $F_p = 68^\circ\text{C}$; R_f (Ether) 0.5; $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -10$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.4$ (d, $J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, 12 H, CH_3), 1.6 (d, $J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, 12 H, CH_3), 3.7 (sept d, $J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, $J(\text{P},\text{H}) = 14$ Hz, 4 H, CH); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2190$ (CN), 1245 (PO) cm^{-1} ; MS: m/z 273 (M^+). - 10: gelbes Öl; $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -7$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.3$ (d, $J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, 12 H, CH_3), 1.4 (d, $J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, 12 H, CH_3), 3.4 (sept d, $J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, $J(\text{P},\text{H}) = 18$ Hz, 4 H, 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 Dimensionalitätserhöhung 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-indacenthion-System **2**, jedoch ist die Stammverbindung **2a** ($\text{R}=\text{H}$) 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.