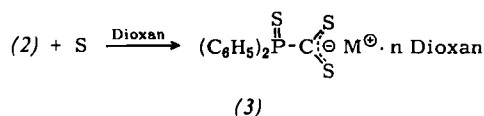


in Tetrahydrofuran (THF) bei etwa -50°C unter Stickstoff dargestellt und als Dioxan-Addukte (2) mit 70–90% Ausbeute isoliert werden.

Die hellorange-gelben Verbindungen (2) geben mit polaren Lösungsmitteln wie Aceton, THF und Alkohol stabile hellrote Lösungen, während wäßrige Lösungen sich nach kurzer Zeit zersetzen. In Aceton zeigen sie ihrem ionischen Charakter entsprechend ausgeprägte Leitfähigkeit ($M = K$: Äquivalentleitfähigkeit bei 25°C : $\Lambda_c = 90,5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$; $\nu = 569,0 \text{ l mol}^{-1}$).

Durch doppelte Umsetzung von (2) mit wasserfreiem $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in flüssigem Ammoniak entsteht das in siedendem NH_3 leichtlösliche, bei -70°C in hellroten, glänzenden Blättchen auskristallisierende Barium-bis(diphenylphosphinodithioformiat), das sich in seinen Löslichkeitseigenschaften den Alkalimetallsalzen (2) weitgehend anschließt und wie diese leicht hydrolysiert wird.

In Dioxan-Lösung lagern die Alkalimetall-diphenylphosphinodithioformiate schon bei Raumtemperatur Schwefel an unter Bildung der bisher unbekannten Alkalimetall-diphenylthiophosphinyldithioformiate, die als hellbraune Dioxan-Addukte (3) in praktisch quantitativer Ausbeute auskristallisieren.



$M = \text{Li}; n = 3$

$M = \text{Na}; n = 1$

$M = \text{K}; n = 2$

Der ionische Aufbau der Verbindungen (3) wird durch ihre Löslichkeit in polaren organischen Solventien sowie die beträchtliche Leitfähigkeit in Aceton bestätigt ($M = K$: Äquivalentleitfähigkeit bei 25°C : $\Lambda_c = 124,5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$; $\nu = 551,0 \text{ l mol}^{-1}$).

In den IR-Spektren (Aceton-Lösungen) von (2) kann eine breite, sehr intensive Bande bei $1009\text{--}1011 \text{ cm}^{-1}$ der ν_{asSCS} -Schwingung zugeordnet werden; im Falle (3) erscheint ν_{asSCS} kurzweilig verschoben bei 1046 (sst) , $\nu_{\text{P=S}}$ erwartungsgemäß bei 645 cm^{-1} (sst).

Versetzt man wäßrige Lösungen von Nickel(II)-Salzen mit alkoholischen Lösungen von (2), so fällt quantitativ ockerfarbenes Nickel(II)-bis(diphenylphosphinodithioformiat) (4) aus, das sich mit roter Farbe in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Benzol löst. (4) liegt nach dem Ergebnis der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in 1,2-Dibromäthan monomer vor und zeigt in Aceton keine elektrische Leitfähigkeit. Die Verbindung ist diamagnetisch, woraus auf einen quadratisch-ebenen Chelatkomplex mit „low spin“-Konfiguration des Nickel(II)-Ions geschlossen werden kann.

Arbeitsvorschrift:

Sämtliche Operationen werden unter Reinstickstoff durchgeführt. Die Lösungen von (1) in THF erhält man

a) für $M = \text{Na}, K$: durch Erhitzen von $10 \text{ ml} \approx 10,6 \text{ g}$ (57 mmol) Diphenylphosphin und $1,5 \text{ g}$ Natrium bzw. 3 g Kalium in 75 ml THF unter Rückfluß,

b) für $M = \text{Li}$: durch Lösen von $16,0 \text{ g}$ (57 mmol) Lithium-diphenylphosphid-Dioxan^[5] in 75 ml THF.

Jede dieser Lösungen tropft man bei -50°C unter Rühren während 1 Std. zu $3,5 \text{ ml}$ ($4,4 \text{ g} \approx 57 \text{ mmol}$) CS_2 in 100 ml THF. Das THF wird im Hochvakuum weitgehend abgezogen, der ölige Rückstand in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit 10 ml Dioxan versetzt. Bei 0°C kristallisieren

langsam die Dioxan-Addukte (2) aus, die durch Lösen in Dioxan und Fällen mit Äther gereinigt werden (Ausbeute 70–90%).

Eingegangen am 29. März, ergänzt am 20. Dezember 1968 [Z 928a]

[1] H. Schumann, P. Jutzi u. Max Schmidt, Angew. Chem. 77, 812 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 787 (1965); H. Schumann u. P. Jutzi, Chem. Ber. 101, 24 (1968).

[2] J. G. Noltes, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 84, 782 (1965).

[3] Bei der Reaktion von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ mit CS_2 bildet sich nicht das von C. Dörken [Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 1505 (1888)] formulierte $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}_2]^+[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCSS}]^-$, sondern ein Gemisch, aus dem bisher die Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_2\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ [4] isoliert wurden; R. Kramolowsky noch unveröffentlicht.

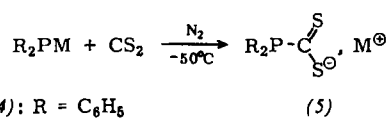
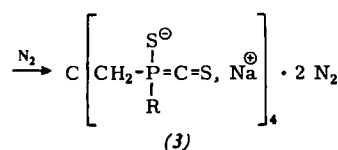
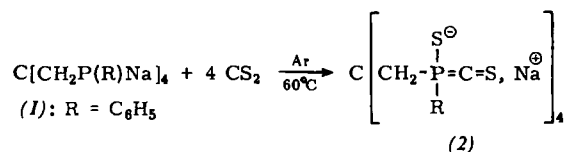
[4] K. Issleib u. L. Baldauf, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 99, 329 (1960).

[5] K. Issleib u. A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 1118 (1959).

Ein salzartiger organischer Komplex mit molekularem Stickstoff^[1]

Von J. Ellermann, F. Poersch, R. Kunstmann und R. Kramolowsky^[*]

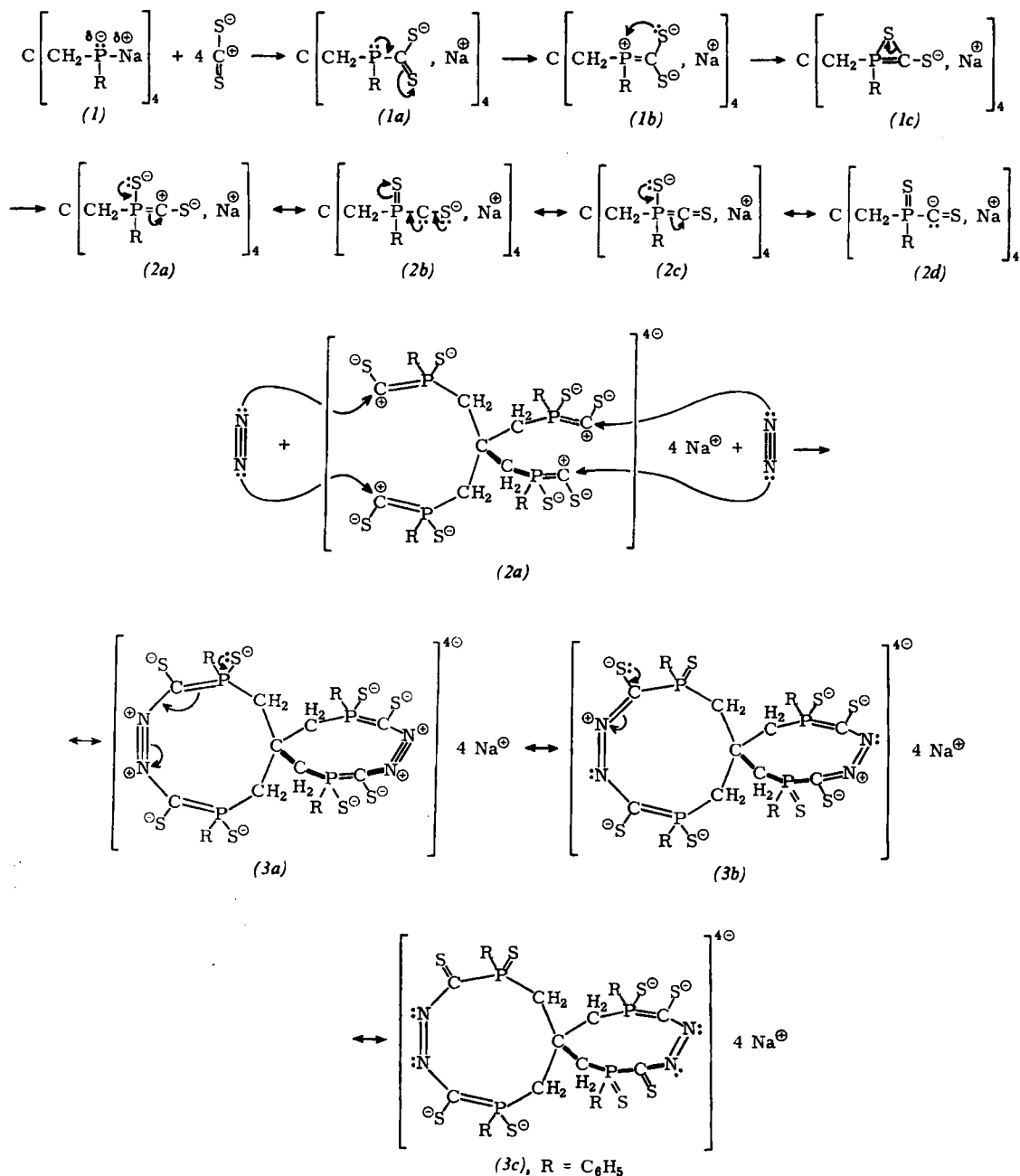
Tetrakis[(natrium-phenylphosphino)methyl]methan^[2] (1) setzt sich mit CS_2 im Molverhältnis 1:4 in Tetrahydrofuran (THF) unter Argon bei 60°C zum ockerfarbigen, in polaren Solventien löslichen Tetranatrium-neopentantetrayl-tetra(phenylthiocarbonylphosphoranthiolat) (2) um. Dieses absorbiert begierig molekularen Stickstoff und bildet innerhalb 24 Std. quantitativ den gelbbraunen Komplex (3) im stöchiometrischen Verhältnis (2): $\text{N}_2 = 1:2$. (3) ist schneller (2 Std.) auch direkt durch analoge Reaktion von (1) mit CS_2 unter Stickstoff zugänglich. Bemerkenswert erscheint, daß die bei -50°C aus Alkalimetall-diphenylphosphiden (4) und CS_2 entstehenden Alkalimetall-diphenylphosphinodithioformiate^[3] (5) nicht mit N_2 reagieren^[3].



Daß die Umsetzungen von (1) und (4) mit CS_2 zu verschiedenen Produkten führen, dürfte primär in der unterschiedlichen Reaktionstemperatur begründet sein. Die Absorption von nur zwei mol N_2 pro mol (2) deutet darauf hin, daß (2) wie zahlreiche andere Verbindungen mit Neopentangerüst^[4–6] als zweimal zweizähliger Reaktionspartner und Chelatbildner wirkt und N_2 in einem spirocyclischen 1:2-Komplex (3) bindet.

Wir vermuten, daß im ersten Reaktionsschritt CS_2 sich in die polaren $\text{P}-\text{Na}$ -Bindungen von (1) einschleibt. Durch Elektronenumgruppierung (1a) und Umlagerung (1b,c) könnte (1a) in (2a) übergehen. Die Möglichkeit zur Mesomeriestabilisierung in einer Carbonium- (2a), Carben- (2b), Thiocarbonyl- (2c) und Carbanion-Struktur (2d) erklärt zum einen, daß

[*] Dr. R. Kramolowsky
Institut für Anorganische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6



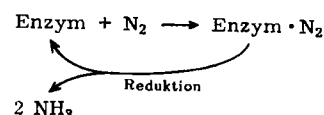
sich (2) als Zwischenprodukt abfangen läßt, zum anderen, daß es sehr reaktionsfähig ist und sogar molekularen Stickstoff fixiert. Als Arbeitshypothese nehmen wir an, daß hierbei (3a) entsteht, das sich über (3b) und (3c) durch Mesomerie stabilisiert.

Ähnlich wie N_2 bildet auch das isoelektronische CN^- mit (2) einen 1:2-Komplex; aus CO und (2) erhält man eine Verbindung, die CO als Carbonylgruppe ($\nu_{\text{C=O}}$: 1708 cm^{-1}) enthält. Mit CO_2 reagiert (1) zu $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COONa}]_4$, das gegenüber N_2 inert ist.

Zusammensetzung und ionischer Charakter von (2) und (3) werden durch Elementaranalysen und Leitfähigkeitsmessungen in Dimethylformamid (DMF) bestätigt. Das IR-Spektrum (KBr) von (3) zeigt neben den Absorptionen des Neopentangerüsts und der Phenylgruppen folgende intensitätsstarke Banden (cm^{-1}): $\nu_{\text{N}\equiv\text{N}}$ 2090; $\nu_{\text{P}\equiv\text{C}}$ 1166, 1050, 902; $\nu_{\text{P}-\text{S}}$ 633. Im IR-Spektrum von (2) fehlen die Banden bei 2090 und 900 cm^{-1} . Aus $\nu_{\text{N}\equiv\text{N}}$ läßt sich nach Siebert⁽⁷⁾ der Bindungsgrad der $\text{N}\equiv\text{N}$ -Bindungen in (3) zu 2,6 abschätzen, d.h. von den mesomeren Formen (3a-c) kommt (3a) das größte Gewicht zu. Da das Salz (3) nur unter Zersetzung verdampft, erscheint im Massenspektrum von (3) kein Molekülion; die auftretenden Bruchstückionen können

daher nur als Hinweis auf das Vorliegen der Struktur (3) dienen. Das Fragment mit der größten relativen Intensität bei $m/e = 155$ ($\text{CH}_3-\text{P}(\text{S})-\text{C}_6\text{H}_5$) läßt auf eine entsprechende Gruppierung in (3) schließen; seine Zusammensetzung wird bestätigt durch die Isotopenspitze für ^{34}S bei $m/e = 157$. Die Annahme einer 1,2-Verschiebung des Phenylrestes an der P-S-Bindung und anschließender Fragmentierung wird durch das Auftreten der Ionen $m/e = 109/111$ ($\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$) gestützt. Andere Bruchstücke entsprechen dem Tropyliumkation (C_7H_7^+ ; $m/e = 91$; aus $\text{CH}_2-\text{P}(\text{S})-\text{C}_6\text{H}_5$ unter Eliminierung von PS^+), der C_6H_5 -Einheit und ihren Folgeprodukten. Ebenso sind die aus (3) zu erwartenden Ionen der Zusammensetzung PS ($m/e = 63/65$), CS ($m/e = 44/46$), C_4H_5 ($m/e = 53$); Rest des Neopentangerüsts nach Eliminierung von $\text{CH}_3-\text{P}(\text{S})-\text{C}_6\text{H}_5$, N_2 ($m/e = 28$; zweitgrößte relative Intensität), Na ($m/e = 23$) evident.

Aufgrund unserer Befunde erscheint eine biologische N_2 -Fixierung auch über Enzymsysteme, die keine Übergangs-



metallhydrid-Komponente^[8] enthalten, möglich. Inwieweit (3) in diesem Zusammenhang als Modellschubstanz dienen kann, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Arbeitsvorschrift:

773 mg (1,31 mmol) (1) und 398 mg (5,23 mmol) CS₂ in 25 ml argongesättigtem THF werden unter Argon im Einschlußrohr 4 Std. auf 60 °C erwärmt. Nach Einengen der Lösung im Hochvakuum auf ca. 10 ml und Zugabe von 40 ml Petroläther fällt (2) aus. Es wird viermal mit je 10 ml Petroläther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet (Ausbeute 85 %): Fp: ab 180 °C (Zers.); Λ (20 °C, DMF) = 182 Ω^{-1} cm² mol⁻¹; ν = 7200 l mol⁻¹. (2) löst sich gut in DMF, mäßig in THF, Äthanol, Aceton, Acetonitril, Dioxan und halogenierten Kohlenwasserstoffen. Sämtliche Operationen müssen unter Ar ausgeführt werden; bei Zutritt von N₂ entsteht (3). Dieses wird direkt durch Erhitzen von 726 mg (1,23 mmol) (1) mit 380 mg (5 mmol) CS₂ in 20 ml THF in N₂-Atmosphäre unter Rückfluß erhalten (Aufarbeitung wie bei (2); Ausbeute 80–85 %): Fp: ab 208 °C (Zers.); Λ (20 °C, DMF) = 154 Ω^{-1} cm² mol⁻¹; ν = 7000 l mol⁻¹. (3) löst sich leicht in DMF, Äthanol/H₂O, THF, mäßig bis schwer in Aceton, Acetonitril, Dioxan, CS₂ und halogenierten Kohlenwasserstoffen.

Eingegangen am 19. Dezember 1968 [Z 928b]

[*] Dr. J. Ellermann [**] und Dipl.-Chem. F. Poersch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Fahrstraße 17
Dr. R. Kunstmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42
Dr. R. Kramolowsky
Institut für Anorganische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[**] Korrespondenzanschrift.

[1] 22. Mitteilung über spiroheterocyclische und heterobicyclische Verbindungen; auszugsweise vorgetragen von J. Ellermann am 22. November 1968 in Erlangen sowie am 2. Dezember 1968 in Göttingen. — 21. Mitteilung: J. Ellermann u. D. Schirmacher, Chem. Ber. 102, 297 (1969).

[2] J. Ellermann u. F. Poersch, Angew. Chem. 79, 380 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 355 (1967).

[3] R. Kramolowsky, Angew. Chem. 81, 182 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Nr. 3 (1969); R. Kramolowsky, noch unveröffentlicht.

[4] J. Ellermann u. D. Schirmacher, Chem. Ber. 100, 2220 (1967); Angew. Chem. 80, 755 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 738 (1968).

[5] J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 101, 643 (1968).

[6] J. Ellermann u. W. H. Gruber, Chem. Ber. 101, 3234 (1968); 102, 1 (1969); vgl. auch die dort zitierte Literatur.

[7] H. Siebert: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Springer-Verlag, Berlin 1966.

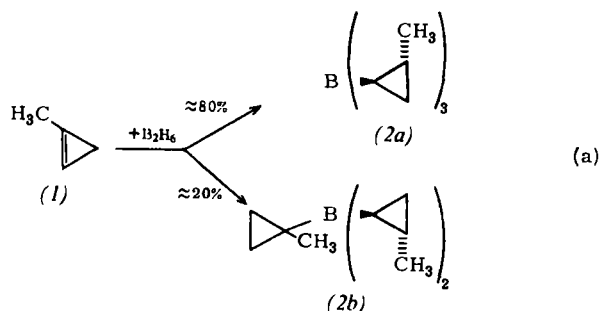
[8] J. Chatt, Science (Washington) 160, 723 (1968).

trans-2-Methylcyclopropanol aus 1-Methylcyclopropen

Von R. Köster, S. Arora und P. Binger^[*]

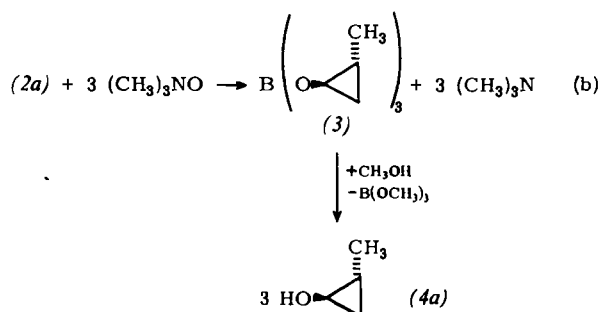
Aus 1-Methylcyclopropen^[1] (1) und Diboran in Pentan erhält man in über 80-proz. Ausbeute nach (a) infolge cis-BH-Addition^[2] Tris(trans-2-methylcyclopropyl)boran (2a) [Kp = 37–40 °C/0,001 Torr, Mol.-Gew. (massenspektrometrisch) = 176 (B₁)], das nur wenig (\approx 7%) 1-Methylcyclopropylgruppen als (2b) (Gaschromatogramm) enthält. Mit Tetraäthylidiboran bildet sich aus (1) praktisch reines Diäthyl(trans-2-methylcyclopropyl)boran.

In Diäthyläther fällt die Ausbeute an (2) [**] nach (a) infolge Bildung polymerer Organoborane unbekannter Struk-



tur auf 65–70 %. ¹H-NMR-Spektrum von (2) (unverdünnt): τ = 9,0 (D, J < 2 Hz), 9,2 (M), 9,6 (M), 10,9 ppm (M) im Verhältnis 3:2:1:1.

Aus (2) erhält man mit Trimethylamin-N-oxid^[3] in siedendem Toluol nach (b) in 70-proz. Ausbeute Tris(trans-2-methylcyclopropyloxy)boran (3). ¹H-NMR-Spektrum von (3): τ = 6,70 (M), 9,09 (D, J = 2,5 Hz), 9,33 (M), 9,79 ppm (M) im Verhältnis 1:3:2:1.



Analog Reaktion (b) läßt sich auch Tricyclopropylboran^[4] zum Tricyclopropyloxyboran umwandeln. Mit wäßrigem Wasserstoffperoxid erhält man wegen der Empfindlichkeit der Cyclopropanole^[5] keine brauchbaren Resultate.

Die Umsetzung von (3) mit Methanol führt in 75-proz. Ausbeute zum sterisch einheitlichen trans-2-Methylcyclopropanol (4a), das allenfalls noch ca. 5% 1-Methylcyclopropanol (4b) als Reaktionsprodukt von (2b) enthält. Die Struktur von (4a) folgt aus der cis-Hydroborierung^[2] und der Übereinstimmung des ¹H-NMR-Spektrums von (4a) mit einem durch Rechnung simulierten Spektrum (LAOCOON I)^[6]. ¹H-NMR-Spektrum von (4a) (unverdünnt): τ = 4,50 (S), 6,96 (M), 9,0 (D, J = 2,5 Hz), 9,15 (M) und 9,76 ppm (M) im Verhältnis 1:1:3:2:1.

Tris(trans-2-methylcyclopropyloxy)boran (3)

4,8 g (27,2 mmol) (2), dargestellt aus (1) mit Diboran in Pentan, verdünnt man mit 50 ml wasserfreiem Toluol und gibt bei 80 °C portionsweise 6,25 g (83,5 mmol) wasserfreies Trimethylamin-N-oxid zu. Beim halbstündigen Sieden werden 4,8 g (99 %) N(CH₃)₃ frei. Nach Abfiltrieren von überschüssigem N-Oxid erhält man beim Destillieren im Vakuum 4,2 g (70 %) (3), Kp = 74–75 °C/2 Torr, n_D^{20} = 1,4288.

trans-2-Methylcyclopropanol (4a)

4,8 g (21,4 mmol) (3) in 30 ml wasserfreiem Methanol liefern an einer 25-cm-Füllkörperkolonne (ca. 3 theoret. Böden) nach Abdestillieren von (CH₃O)₃B/HOCH₃-Azeotrop (Kp = 54 °C) und Methanol 4 g (4a) [Kp = 34–36 °C/12 Torr, Mol.-Gew. (massenspektrometrisch) = 72]; Gaschromatogramm: 87,5 % (4a), 5,7 % 1-Methylcyclopropanol (4b), 1 % Isobutanol, 0,1 % Butyraldehyd, 4,6 % CH₃OH.

Eingegangen am 2. Januar 1969 [Z 929a]

[*] Dr. R. Köster, S. Arora und Dr. P. Binger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] F. Fisher u. D. E. Applequist, J. org. Chemistry 30, 2089 (1965).

[2] Vgl. H. C. Brown: Hydroboration. W. A. Benjamin, New York 1962, dort S. 14.