

NOTE

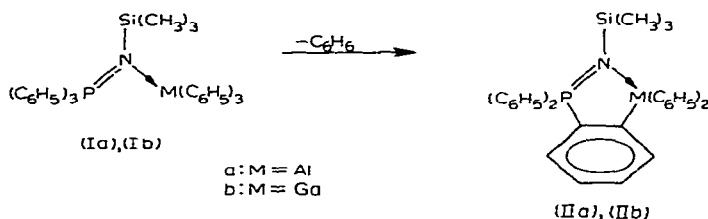
EINE INTRAMOLEKULARE, UNTER RINGBILDUNG VERLAUFENDE METALLIERUNGSREAKTION

H. SCHMIDBAUR UND W. WOLFSBERGER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

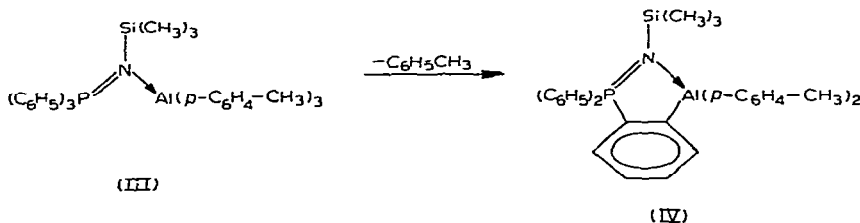
(Eingegangen den 9. September, 1968)

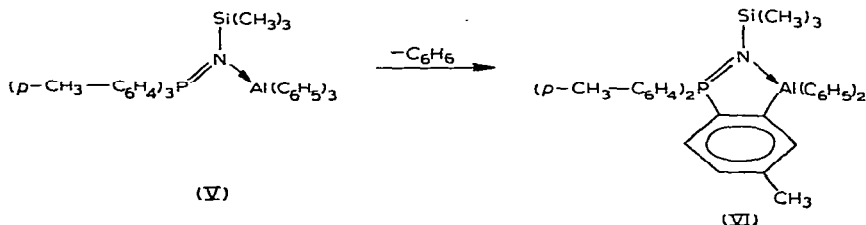
Vor einiger Zeit ist bei der Thermolyse der Aluminium- und Galliumtriphenyladdukte von [(Trimethylsilyl)imino]triphenylphosphoran (I) beobachtet worden, dass im Temperaturbereich bis 230° je exakt ein Mol Benzol abgespalten wird¹. Aus Zusammensetzung und Eigenschaften war zu schliessen, dass den Produkten der Spaltung die Struktur von heterocyclischen Fünfringverbindungen des Typs (II) zukommt:



Die Reaktion wäre in diesem Sinne als cyclisierende Metallierung aufzufassen. Unbekannt war jedoch die *Herkunft der eliminierten Benzolmolekel*. Überlegungen zum Mechanismus liessen zwar vermuten, dass der Phenylkern der Triphenylaluminium-gruppierung entstammt, aber es lagen dafür keine Beweise vor.

Zur Klärung dieser Frage haben wir jetzt analoge Komplexverbindungen (III) und (V) dargestellt und thermolysiert, bei denen die Phenylringe am Aluminium- oder am Phosphoratome durch Substituenten "markiert" waren. Dabei zeigten die Natur des abgespaltenen Aromaten—im ersten Fall *Toluol*, im





zweiten Fall aber *Benzol*—und die Zusammensetzung der Produkte, dass der eliminierte Benzolkern tatsächlich vom *Aluminiumatom* stammt. Die Reaktion ist somit wirklich als *o*-Metallierung eines phosphorständigen Phenylkerns zu verstehen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Wegen der Hydrolyse- und Oxydationsempfindlichkeit der Substanzen wurden alle Arbeiten unter Stickstoffschutzgasatmosphäre ausgeführt.

Die Darstellung von (I) und (II) wurde bereits beschrieben¹. Die Komplexe (III) und (V) können jeweils in gleicher Weise erhalten werden. Dazu löst man eine bestimmte Menge des Iminophosphorans in trockenem Benzol und versetzt diese Lösung mit einer Lösung des Metallaryls im gleichen Lösungsmittel (Tabelle 1).

TABELLE I

ANSÄTZE UND AUSBEUTEN

R ₃ P=N-Si(CH ₃) ₃		MR' ₃		Benzol			Produkt			
R	(g)	(mMol)	M	R'	(g)	(mMol)	(ml)	Nr.	(g)	(%)
C ₆ H ₅	8.74	25.0	Al	C ₆ H ₄ CH ₃	7.6	25.3	40	(III)	10.4	64
C ₆ H ₄ CH ₃	4.52	11.5	Al	C ₆ H ₅	3.0	11.5	30	(V)	4.3	58
C ₆ H ₄ CH ₃	6.80	17.4	Al	C ₆ H ₅	4.5	17.4	30	(V)	6.4	56

Nach kurzem Stehen bei Raumtemperatur kristallisiert das Produkt aus der Reaktionsmischung aus. Es wird abfiltriert und aus heissem Benzol umkristallisiert. Zur völligen Entfernung des Lösungsmittels ist abschliessend mehrere Stunden im Vakuum bei 100° scharf zu trocknen.

Zur Thermolyse wurden die Verbindungen (III) und (V) in einer Mikrodestillationsapparatur langsam auf 180–220° erhitzt. Dabei destillierten Benzol oder Toluol ab, und wurden IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert. Der Rückstand ergab nach dem Umkristallisieren aus Benzol die Produkte (IV) und (VI). Auch hier waren die Präparate erst nach längerem Erhitzen i. Vak. benzolfrei zu erhalten.

Ansätze: 2.5 g (III) (3.8 mMol) ergaben nach 2 Stdn. bei 210° 1.95 g der Verbindung (IV) (88.5%) und 0.28 g Toluol (86%); aus 4.0 g (V) (5.6 mMol) wurden nach 2 Stdn. bei 180° 3.2 g der Verbindung (VI) (91%) und ca. 0.4 g Benzol erhalten (Ausb. geschätzt).

Schmelzpunkte, Molekulargewichte, Analysen und NMR-Spektren der Verbindungen (III)–(VI) siehe Tabellen 2 und 3.

TABELLE 2

SCHMELZPUNKTE, MOLEKULARGEWICHTE UND ANALYSEN DER VERBINDUNGEN (III)–(VI)

Verbindung	Schmp. (°C)	Mol.-Gew., ^a gef. (ber.)	Analysen, gef. (ber.) (%)			
			C	H	N	M
C ₄₂ H ₄₅ AlNPSi (III)	186–194 (Zers.)	641 (649.9)	77.05 (77.62)	6.87 (6.98)	2.21 (2.16)	3.98 (4.15)
C ₃₅ H ₃₇ AlNPSi (IV)	151–153	532 (557.7)	72.35 (75.37)	6.54 (6.70)	2.48 (2.51)	4.70 (4.84)
C ₄₂ H ₄₅ AlNPSi (V)	195–202 (Zers.)	623 (649.9)			2.27 (2.16)	4.25 (4.15)
C ₃₆ H ₃₉ AlNPSi (VI)	144–147	555 (571.8)			2.33 (2.45)	4.62 (4.72)

^a Kryoskopisch in Benzol.

TABELLE 3

NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN (III)–(VI)^a

Verbindung	δ^b			Integr., gef. ^c (ber.)
	$\delta[\text{CH}_3(\text{Si})]$	$\delta[\text{CH}_3(\text{Ph})]$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	
(III)	–6.4	–134	–402 bis –481	3.2/0.8/1 (3/1/1)
(IV)	+6.0	–138	–406 bis –488	23/5/10 (22/6/9)
(V)	–7.2	–141	–415 bis –472	2.9/1.1/1 (3/1/1)
(VI)	+5.5	–145 –136	–413 bis –471	6.4/2.3/1.3/2.6 (7/2/1/3)

^a In CH₂Cl₂; TMS ext. ^b Bei 35°; alle Werte in Hz bei 60 MHz; negative Vorzeichen für kleinere Magnetfeldstärken. ^c Wegen der geringen Löslichkeit teilweise sehr ungenau.[[Trimethylsilyl]imino]tri-*p*-tolylphosphoran²

5.0 g Trimethylsilylazid (43 mMol) wurden zwei Std. lang mit 11.6 g Tri-*p*-tolylphosphin (38 mMol) im Ölbad auf 120° erhitzt. Das am Rückfluss kochende Reaktionsgemisch entwickelt zügig Stickstoff. Nach dem Abkühlen wird der Überschuss Azid i.Vak. entfernt und der Rückstand mit CCl₄ extrahiert. Eindampfen des Eluats i.Vak. liefert 13.2 g (CH₃)₃Si–N=P(*p*-Tol)₃, 88.5%. Schmp. 111–113°. IR: $\nu(\text{P}=\text{N})$ 1297 cm⁻¹. (Gef.: C, 73.09; H, 7.44; N, 3.29; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 376. C₂₄H₃₂NPSi ber.: C, 73.62; H, 7.72; N, 3.58%; Mol.-Gew., 391.8.)

NMR (in CH₂Cl₂ gegen TMS ext.): $\delta[\text{CH}_3(\text{Si})]$ + 3.3 (9 H), $\delta[\text{CH}_3(\text{Ph})]$ –142 (9 H), $\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$ – 425 bis – 468 (12 H).

LITERATUR

- 1 H. SCHMIDBAUR UND W. WOLFSBERGER, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1016.
 - 2 L. BIRKHOFFER UND A. RITTER, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 425; *Angew. Chem. Intern. Ed. Eng.*, 4 (1965) 417.
- J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 188–190