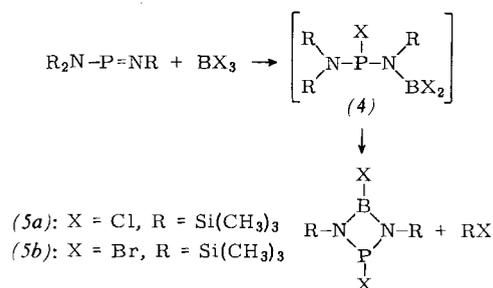
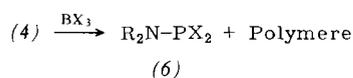


Bei Untersuchungen an „Phosphazenen“ mit ungewöhnlicher Koordinationszahl des Phosphors^[2] ist uns nun durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan^[3] mit Borhalogeniden die Synthese cyclischer Verbindungen des neuen Typs (3) gelungen.



Die Annahme eines Iminophosphan-Bortrihalogenid-Adduktes (4) als Zwischenprodukt dieser Reaktion stützt sich auf die in einer Nebenreaktion gebildeten Bis(trimethylsilyl)amino-dihalogenphosphane (6)^[4], die entweder aus (4) direkt oder durch Einwirkung von Borhalogenid entstehen könnten.



Die 1,3,2,4-Diazaphosphaboretidine (5) sind bei Feuchtigkeitsschluss stabil, die entsprechenden Dihalogenphosphane (6) verlieren bereits bei Raumtemperatur merklich Trimethylsilylhalogenid unter Bildung glasiger Zerfallsprodukte. Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Massen-, Schwingungs- und NMR(¹H, ¹¹B, ³¹P)-Spektren gesichert.

Im Massenspektrum [m/e (rel. Intensität)]^[5] beobachtet man das Molekül-Ion M 286 (25%) (5a) bzw. M 374 (14%) (5b) bzw. M 261 (20%) (6a) und als charakteristische Fragmente: M-CH₃ 271 (100%), M-Cl 251 (12%), ClPNSi(CH₃)₂ 138 (49%), ClBNSi(CH₃)₂ 118 (35%), PNSi(CH₃)₃ 118 (65%), BNSi(CH₃)₃ 98 (48%) bzw. M-CH₃ 359 (15%), M-Br 295 (81%), BrPNSi(CH₃)₂ 182 (21%), BrBNSi(CH₃)₂ 162 (22%), PNSi(CH₃)₃ 118 (100%), BNSi(CH₃)₃ 98 (54%) bzw. M-CH₃ 246 (20%), M-Cl 226 (25%), ClPNSi(CH₃)₂ 138 (100%), PNSi(CH₃)₃ 118 (57%).

Das Schwingungsspektrum der Heterocyclen (5) zeigt die Ringvalenzschwingungen mit z.T. Isotopenaufspaltung bei^[6]: (5a): 1280st, 1281m (p); 1224sst, 1223s (dp); 1064sst, 1065cm⁻¹ss (?). (5b): 1270st, 1269m (p); 1217sst, 1218s (dp); 1038sst, 1040cm⁻¹ss (?).

Die ¹¹B- bzw. ³¹P-NMR-Daten (50proz. Lösung in C₆H₁₂, F₃B·O(C₂H₅)₂ bzw. 85proz. H₃PO₄ extern) bestätigen KZ=3 für Bor und Phosphor in Übereinstimmung mit den angegebenen Strukturen: δ_{11B} = -30 (5a), -27ppm (5b); δ_{31P} = -171.7 (5a), -191.0 (5b) und -186.1ppm (6a).

Im ¹H-NMR-Spektrum (30proz. Lösung in CH₂Cl₂, TMS intern) beobachtet man die Trimethylsilylprotonen erwartungsgemäß als Dublett: δ_{1H} = -0.26 (5a), -0.28 (5b), -0.42ppm (6a); ²J_{HP} = 0.68 (5a), 0.66 (5b) und 2.58 Hz (6a).

Arbeitsvorschrift:

(5a) und (6a): In einem 250-ml-Zweihalskolben mit zwei Rückflußkühlern (-70°C) werden unter strengem Feuchtigkeitsschluss zur Lösung von 28 g (0.1 mol) (R₃Si)₂NPNSiR₃ in 100 ml Petroläther 15 g (0.13 mol) BCl₃ einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird unter Kühlung (< -10°C) 1 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels sowie von R₃SiCl im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur werden die bis 90°C/0.1 Torr flüchtigen Produkte vom polymeren Anteil abgetrennt. Die tiefsiedenden Fraktionen (bis 40°C/0.1 Torr)^[7] werden gesondert gesammelt und an einer Spaltrohrkolonne^[8] bei 1.0 Torr fraktionierend destilliert. Man erhält auf diese Weise bei 41-42°C 7 g (25%) (5a)^[9] und bei 46-47°C 3 g (12%) (6a)^[9].

(5b): 14 g (0.05 mol) (R₃Si)₂NPNSiR₃ unter Inertgas werden unter Rühren bei 0°C tropfenweise mit 15 g (0.06 mol) BBr₃ vereinigt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird R₃SiBr weitgehend abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert. Redestillation (Vigreux-Kolonne) der bei 50 bis 65°C/0.1 Torr übergehenden Fraktion ergibt 13 g (70%) (5b)^[9], K_p = 62-63°C/0.1 Torr.

Eingegangen am 25. Juli 1974 [Z 109]

[1] I. Haiduc: The Chemistry of Inorganic Ring Systems. Wiley-Interscience, London 1970, S. 124, 805.

[2] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 86, 128 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 134 (1974).

[3] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 85, 586 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 585 (1973); O. J. Scherer u. N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 2123 (1974).

[4] Die Bildung von Bis(trimethylsilyl)amino-dibromphosphan (6b) konnte nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden: δ_{11B} = -0.44 ppm, ²J_{HP} = 2.5 Hz; δ_{31P} = -213 ppm.

[5] Bezogen auf die Isotopen ¹¹B, ³⁵Cl und ⁷⁹Br.

[6] Die verbleibende Gerüstvalenzschwingung sollte einer der Banden im Bereich 720-790cm⁻¹ angehören.

[7] Der höhersiedende Anteil enthält einen bisher nicht rein isolierbaren Feststoff, vermutlich Bis(trimethylsilyl-dichlorborylamino)chlorphosphan.

[8] Fa. Fischer, Labor- und Verfahrenstechnik, Bonn-Bad Godesberg.

[9] Reinheitsgrad ca. 95%. Der Anteil an Trimethylsilylhalogenid, als Folge von Zersetzung bei der Destillation, beträgt 3-5%.

μ-Carbonyl-bis(cyclobutadiencarbonylisen), ein Komplex mit Eisen-Eisen-Dreifachbindung – Ein Modell für das ungewöhnliche Verhalten von Fe(CO)₄ in Lösung?^[**]

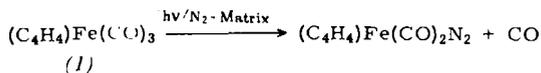
Von Ingrid Fischler, Knut Hildenbrand und Ernst Koerner von Gustorf^[*]

In Fortführung photochemischer Untersuchungen an Distickstoff-Übergangsmetall-Komplexen^[1] haben wir geprüft, ob sich die von Sellmann et al. aufgefundene photochemische Substitution von CO durch N₂ in Arentricarbonylchromkomplexen^[2] auch auf Diencarbonylisenkomplexe übertragen läßt. Erste Versuche mit Cyclohexadiencarbonyl- und Bis(cyclohexadien)monocarbonylisen^[3a] blieben erfolglos. Parallele Studien von Rest^[3b] in einer N₂-Matrix bei 20°K zeigten jedoch, daß in Cyclobutadiencarbonylisen-(1) sowie Trimethylenmethantricarbonylisen photochemisch CO gegen N₂ ausgetauscht wird.

Belichtung (λ ≥ 280 nm) von (1) in Tetrahydrofuran (THF) bei -40°C unter Durchleiten von N₂ bewirkte eine Farbände-

[*] Dr. I. Fischler, Dr. K. Hildenbrand und Dr. E. Koerner von Gustorf Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung 433 Mülheim-Ruhr, Stiftstraße 34-36

[**] Ein erster Bericht über unsere Befunde wurde auf der VI. Int. Conf. Organometal. Chem. in Amherst, August 1973, gegeben: E. Koerner von Gustorf, I. Fischler, F.-W. Grevels, D. Schulz u. R. Wagner, Abstr. S. 46.



ung von gelb nach orangerot. Beim Abziehen des Lösungsmittels (-20°C , Lichtausschluß) wurde das Reaktionsgemisch dunkelrot, und aus dem Rückstand ließ sich ein sehr empfindliches, tiefrotes Produkt (2) isolieren, das keinen Stickstoff enthielt. Nach Elementaranalyse und Massenspektrum, das neben dem Molekül-Ion ($M=300$) die Fragment-Ionen $[M-2CO]$, $[M-3CO]$ und $[M-3CO-C_4H_4]$ aufweist, kommt (2) die Zusammensetzung $(C_4H_4)_2Fe_2(CO)_3$ zu. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol zu 339 bestimmt. Nach dem IR-Spektrum (in Pentan, -20°C) enthält (2) zwei endständig an Eisen gebundene $[v_{CO}: 2051 (s)$ und $1980 (ss) \text{ cm}^{-1}]$ und eine verbrückende CO-Gruppe $[v_{CO}: 1861 (ss) \text{ cm}^{-1}]$.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in $C_6D_5CD_3$, -30°C) findet sich ein scharfes Singulett bei $\tau=5.78$ ppm (paramagnetische Verschiebung von 1.02 ppm gegenüber (1)). Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von (1) und (2) zeigt Tabelle 1. Die kernmagnetische Äquivalenz der Carbonyl-C-Atome kann auf den bekannten schnellen Austausch derartiger Gruppen zurückgeführt werden^[4]; die Äquivalenz der mit Protonen verknüpften C-Atome und die Übereinstimmung der $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten von (1) und (2) sprechen dafür, daß in (2) zwei intakte und gleichartige Cyclobutadieneinheiten vorliegen^[5].

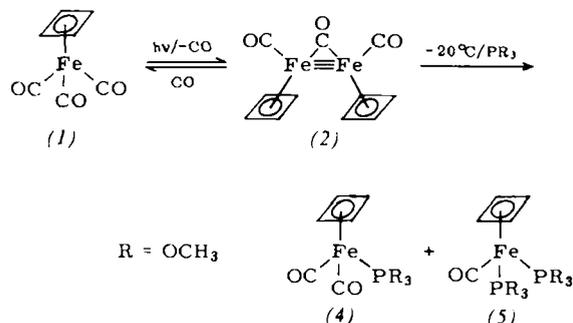
Tabelle 1. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von $(C_4H_4)_2Fe_2(CO)_3$ (2) und $(C_4H_4)Fe(CO)_3$ (1).

	(2)	(1)
$\delta_{C_{4H_4}}$ [ppm gegen TMS]	77.8	64.5
δ_{CO}	238.8	214.9
$J_{C_{4H_4}}$ [Hz]	186	187
$J_{C_{H\beta}}$	[a]	4.2
$J_{C_{H\gamma}}$	[a]	12.8

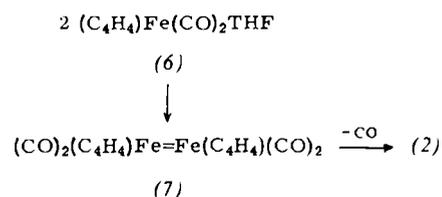
[a] Kopplungskonstanten wegen ungenügender Auflösung nicht bestimmbar, jedoch haben die Signalgruppen von (1) und (2) vergleichbare Halbwertsbreiten.

(2) reagiert bei -20°C quantitativ mit CO zu (1). Mit Trimethylphosphit im Überschuß entsteht aus (2) ein 1:1-Gemisch der Cyclobutadiencarbonylisenkomplexe (4) und (5). Die Verbindungen (4) und (5) wurden zum Vergleich durch Photolyse von (1) in Gegenwart von $P(OCH_3)_3$ dargestellt^[3a]. [(4): $v_{CO}: 1988, 1932 \text{ cm}^{-1}$; $\epsilon=2840, 3930 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. (5): $v_{CO}: 1915 \text{ cm}^{-1}$; $\epsilon=2030 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$].

Die Reaktionen von (2) mit CO und $P(OCH_3)_3$ sind ein weiterer Hinweis auf intakte Cyclobutadien-Liganden in (2).

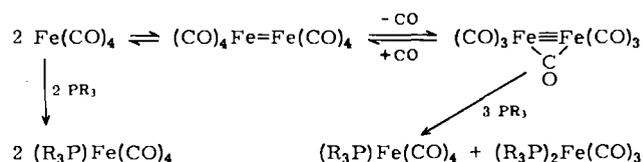


Alle bekannten Eisen(0)-Verbindungen entsprechen der 18-Elektronenregel^[6]. Da (2) diamagnetisch ist, schlagen wir für diesen neuen Komplex eine Struktur mit einer Fe-Fe-Dreifachbindung vor^[1,5]. Aufgrund der Intensität der CO-Valenzschwingungen haben die terminalen CO-Gruppen^[7] – und damit auch die Cyclobutadieneinheiten – *cis*-Konfiguration. Die postulierte Dreifachbindung zwischen zwei Übergangsmetallatomen ist nicht ohne Parallele, wenngleich (2) offenbar das erste Beispiel für Eisen repräsentiert^[8]. Aussagen über die Beteiligung von σ -, π - und δ -Bindungsanteilen hoffen wir anhand der Röntgen-Strukturanalyse machen zu können. (Die notwendige Tieftemperaturtechnik wird zur Zeit von C. Krüger entwickelt.) Die Koordinationsverhältnisse in (2) entsprechen denjenigen in $Fe_2(CO)_6$ ^[9], wenn man sich zwei verbrückende CO-Gruppen durch zwei Fe-Fe-Bindungen ersetzt denkt. IR-spektroskopisch läßt sich beobachten, daß bei der Photolyse von (1) bei -40°C in THF zunächst nur eine CO-Gruppe abgespalten wird; Banden bei 1975 und 1900 cm^{-1} sind dem Komplex $(C_4H_4)Fe(CO)_2THF$ (6) zuzuordnen. (Eine zusätzliche Bestätigung für das Vorliegen von (6) liefert die Reaktion mit $P(OCH_3)_3$: Zugabe bei -40°C ergibt ausschließlich Verbindung (4).) Beim Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bei -20°C erscheinen die CO-Valenzschwingungen von (2) ($2051, 1980, 1861 \text{ cm}^{-1}$).



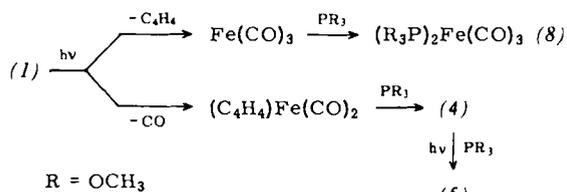
Die Bildung von (7) aus (6) entspricht der von $Fe_2(CO)_8$ aus $Fe(CO)_4$ ^[10]. Die Umwandlung von (7) in (2) unter Verlust von CO vollzieht sich offenbar sehr leicht, da sich (7) unter den von uns gewählten Bedingungen nicht beobachten läßt.

Das Entstehen von (2) aus (6) über (7) und die glatte Reaktion von (2) mit $P(OCH_3)_3$ könnten zum Verständnis einer überraschenden Beobachtung beitragen: $Fe(CO)_4$, hergestellt z. B. durch Belichtung von $Fe(CO)_5$ ^[10d], aus $Fe_2(CO)_9$ ^[11] oder aus Olefintetracarbonylisen^[10c, 12], reagiert mit Phosphanen und Phosphiten zu einem Gemisch von $Fe(CO)_4(PR_3)$ und $Fe(CO)_3(PR_3)_2$ unter Bedingungen, bei denen $Fe(CO)_4PR_3$ von PR_3 nicht angegriffen wird. Dieser Befund läßt sich unseres Erachtens in folgender Weise erklären:



Die Umwandlung von (6), das man als substituiertes $Fe(CO)_4$ betrachten kann, in (2) unterstützt als Modell diesen Vorschlag.

Über den Primärschritt bei der Photolyse von $(C_4H_4)Fe(CO)_3$ gibt es konträre Ansichten^[13]: Während Gunning et al. die Abspaltung von Cyclobutadien unter Bildung von $Fe(CO)_3$ favorisierten, konnten Chapman et al. in einer Matrix ausschließlich die Abspaltung von CO nachweisen. Wir haben daher die Photoreaktion von (1) mit Trimethylphosphit (in Pentan) untersucht, wobei man folgende Produkte erwarten kann:



Nach 40proz. Umsatz von (1) war IR-spektroskopisch ausschließlich (4) zu beobachten; anhand von Vergleichsmessungen hätten wir 10% (8) im Gemisch mit (4) sicher erkennen können. Daraus folgt, daß die Quantenausbeute für die Abspaltung von CO mindestens 10mal größer ist als die für den Verlust von Cyclobutadien^[1,4].

Arbeitsvorschrift:

8 mmol (1) wurden in 120 ml getrocknetem THF gelöst und bei -40°C in einer Tauchlampenapparatur mit einem Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W unter gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff 6 h bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -20°C wurde unverbrauchtes (1) durch Kurzwegdestillation im Hochvakuum entfernt. Extraktion des schwarzen Rückstandes mit 10 ml Pentan bei -20°C und Abkühlen der Lösung auf -70°C ergab (2) mit ca. 8% Ausbeute.

Eingegangen am 25. Juli, in veränderter Form am 5. August 1974 [Z 106]

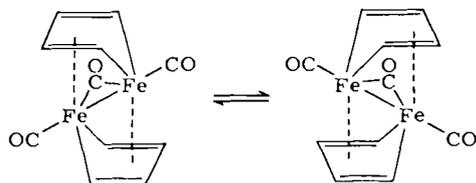
[1] E. Koerner von Gustorf, I. Fischler, J. Leitich u. H. Dreiskamp, *Angew. Chem.* 84, 1143 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 1088 (1972); I. Fischler u. E. Koerner von Gustorf, *Naturwissenschaften*, im Druck.

[2] D. Sellmann u. G. Maisel, *Z. Naturforsch.* 27b, 465, 718 (1972).

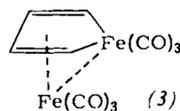
[3] a) I. Fischler, Dissertation, Universität Bochum 1974; b) A. Rest, persönliche Mitteilung.

[4] B. E. Mann, *Advan. Organometal. Chem.* 12, 148 (1974).

[5] Ein denkbarer schneller Austausch zweier Ferracyclopentadiensysteme



ließ sich durch Vergleich der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von (2) und (3) [W. Hübel u. E. Weiss, *Chem. Ind. (London)* 1959, 703; H. D. Kuesz, R. B. King, T. A. Manuel, L. D. Nichols u. F. G. A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 4749 (1960)] ausschließen.



(3): ¹H-NMR (C₆D₆): τ = 3.73, 4.82 ppm. ¹³C-NMR (C-D₂): (C₄H₄)-Einheit δ = 111.4, 156.5 ppm (bezogen auf TMS); J_{C-H} = 170, 155 Hz.

[6] C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.* 1, 337 (1972).

[7] Die gegenüber anderen zweikernigen Eisenkomplexen (P. A. McArdle u. R. A. Manning, *J. Chem. Soc. A* 1969, 1498; Aufspaltung in [(π-dienyl)Fe(CO)₂]: 40–50 cm⁻¹ starke Kopplung der terminalen CO in (2), die sich in einer Aufspaltung von 71 cm⁻¹ ausdrückt, weist auf eine besonders hohe Elektronendichte zwischen den koppelnden Gruppen in (2) hin.

[8] M. Chisholm, F. A. Cotton, B. A. Frenz u. L. Shive, *J. C. S. Chem. Comm.* 1974, 480; dort zit. Lit. – Beispiele für Fe/Fe-Doppelbindungen: J. L. Calderón, S. Fontana, E. Frauendorfer, V. W. Day u. S. D. A. Iske, *J. Organometal. Chem.* 64, C 16 (1974); zit. Lit.; K. Nicholas, L. S. Bray, R. E. Davis u. R. Pettit, *Chem. Comm.* 1971, 608; H.-J. Schmitt u. M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

[9] F. A. Cotton u. J. M. Troup, *J. C. S. Dalton* 1974, 800.

[10] a) M. Poliakov u. J. J. Turner, *J. C. S. Dalton* 1974, 2276; b) N. Harrit, J. M. Kelly, H. Hermann u. E. A. Koerner von Gustorf, unveröffentlicht; c) N. Harrit, F.-W. Grevels, R. Wagner u. E. A. Koerner von Gustorf, unveröffentlicht; d) E. A. Koerner von Gustorf u. R. Wagner, unveröffentlicht.

[11] P. S. Braterman u. W. J. Wallace, *J. Organometal. Chem.* 30, C 17 (1971).

[12] G. Cardaci, *Inorg. Chem.* 13, 368 (1974); F.-W. Grevels u. E. Koerner von Gustorf, *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 1821.

[13] W. J. R. Tyerman, M. Kato, P. Kebarle, S. Masamune, O. P. Strausz u. H. E. Gunning, *Chem. Commun.* 1967, 497; O. L. Chapman, J. Pacansky u. P. W. Wojtkowski, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 681.

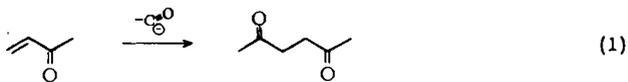
[14] J. D. Black, J. Boylan, P. S. Braterman u. W. J. Wallace, *J. Organometal. Chem.* 63, C 21 (1973). Diese Autoren hatten der Argumentation von Chapman et al. entgegengehalten, daß die Abspaltung des relativ voluminösen Cyclobutadiens sich der Beobachtung in einer Matrix wegen einer schnellen Rückreaktion im Käfig entziehen könne. Nach unseren Beobachtungen kommt diesem Einwand – wenn überhaupt – nur geringe Bedeutung zu.

[15] Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen haben S. Murahashi, T. Mizoguchi, T. Hosokawa, I. Moritani, Y. Kai, M. Kohara, N. Yasuoka u. N. Kasai [*J. C. S. Chem. Comm.* 1974, 563] bei der Photolyse von 1,2-Diphenyl-3,4-di-tert.-butylcyclobutadiendicarbonylisen einen (1) entsprechenden Komplex erhalten, in dem allerdings alle CO verbrückend angeordnet sind. Der Fe–Fe-Abstand von 2.177 Å ist mit einer Dreifachbindung vereinbar.

Michael-Additionen metallierter Thioacetale an cyclische Enone^[**]

Von Dieter Seebach und Rainer Bürstinghaus^[*]

Die Michael-Addition von nucleophilen Acyläquivalenten an α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen [Gl. (1)] ist eine synthetisch besonders nützliche Reaktion^[1].



Mit metallierten Thioacetalen als maskierten Acyl-Anionen gelang diese Transformation bisher nur unter Verwendung der Lithiumcuprate^[1b, 2].

Wir finden jetzt zu unserer Überraschung, daß sich die leicht zugänglichen^[3a] lithiierten Bis(methylthio)(silyl)- und Bis(methylthio)(stannyl)methane (1) an cyclische Enone (2) in guten Ausbeuten 1,4-addieren – im Gegensatz zu den entsprechenden 1,3-Dithianderivaten, welche nur 1,2-Addition zeigen^[4]. Die entstehenden Enolate (3) ergeben beim wäßrigen Aufarbeiten die Michael-Addukte (4), E = H: die Enolate lassen sich aber auch direkt im Reaktionsgemisch mit Alkyljodiden zu den überwiegend als *trans*-Isomere anfallenden α,β-disubstituierten Ketonen (4), E ≠ H, alkylieren. (Beispiele s. Tabelle 1). Schließlich ist es bei den Addukten (3b) möglich, durch Transmetallierung^[3b] die neuartigen Dilithiumderivate (5) zu erzeugen, was wir z. B. durch Hydrolyse zum zinnfreien Produkt (6), n = 3, E¹ = E² = H [NMR in CCl₄: ein SCH₃-Singulett bei δ = 2.1 ppm, 5-Hz-Dublett des (RS)₂CH-Protons bei δ = 3.5 ppm] bewiesen. Offensichtlich ist in (5) das carbanionische Zentrum neben den S-Atomen nucleophiler als das Enolatsystem, denn nach Zugabe eines Äquivalents Methyljodid und anschließender Hydrolyse isolieren wir (6), n = 3, E¹ = CH₃, E² = H [NMR in CCl₄: zwei um 2 Hz getrennte SCH₃-Singulett (Diastereotopie) bei δ = 2.0 ppm, (RS)₂CCH₃ als Singulett bei δ = 1.4 ppm].

Die hier beschriebenen Verbindungen (1b) und die entsprechenden 1,3-Dithianderivate^[4b] sind unseres Wissens die ersten durch H/Li-Austausch, also durch direkte Metallierung erzeugten^[5] α-Stannylorganolithiumverbindungen.

[*] Prof. Dr. D. Seebach und Dipl.-Chem. R. Bürstinghaus
Institut für Organische Chemie des Fachbereichs 14 der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Se -158-6 und Se -158-10) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.