

(1f): 5432-85-9 / (1g): 108-94-1 / (4a): 62392-84-1 / (4b): 62392-85-2 /
 5-Methyl-2-cyclohexenon: 54307-74-3 /
 3-Methyl-2-cyclohexenon: 1193-18-6 / (4d): 6091-50-5 / (4e): 1753-40-8 /
 (4f): 500-02-7 / (4g): 930-68-7 /
 α -Hydroxy-3-methylcyclohexanon: 62392-78-3 /
 α -Hydroxymenthon: 62392-79-4 /
 α -Hydroxy-4-isopropylcyclohexanon: 62392-86-3 /
 α -Hydroxycyclohexanon: 533-60-8 / Trimethylchlorsilan: 75-77-4.

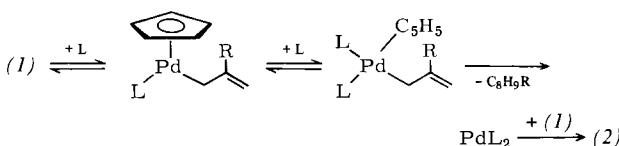
- [1] D. Enders, H. Eichenauer, Angew. Chem. 88, 579 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 549 (1976).
- [2] M. Schlosser, G. Heinz, Chem. Ber. 102, 1944 (1969); H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall, H. D. Olmstead, J. Org. Chem. 34, 2324 (1969); G. Stork, P. F. Hudrik, J. Am. Chem. Soc. 90, 4462 (1968); D. Seebach, M. Teschner, Chem. Ber. 109, 1601 (1976).
- [3] Erzeugung des chiralen Lithiumenolats von (+)-S-3-Methyl-2-pentanen: D. Seebach, V. Ehrig, M. Teschner, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 1357.
- [4] Die sensibilisierte Photooxidation von Silylenolethern wurde bisher nur an einem acyclischen Derivat untersucht: M. Rubottom, M. L. Lopez Nieves, Tetrahedron Lett. 1972, 2423.
- [5] (\pm)-Verbindung: G. Stork, W. N. White, J. Am. Chem. Soc. 78, 4604 (1956).
- [6] N. M. Allinger, C. K. Riew, J. Org. Chem. 40, 1316 (1975).
- [7] A. S. Hussey, R. H. Baker, J. Org. Chem. 25, 1434 (1960).
- [8] J. Read, G. J. Robertson, J. Chem. Soc. 1926, 2209.

Eine allgemein anwendbare Synthese sandwichartiger Komplexe mit Pd—Pd- oder Pt—Pt-Bindung^[1]

Von Helmut Werner und Alfred Kühn^[*]

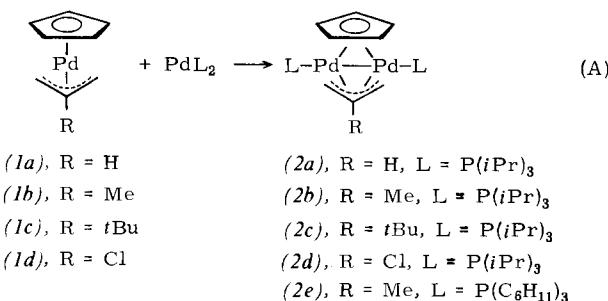
Synthesemethoden für Metallkomplexe mit Metall-Metall-Bindungen sind nach wie vor sehr gesucht. Wir hatten gefunden^[2], daß bei den Reaktionen der η^3 -Allyl- η^5 -cyclopentadienylpalladium-Komplexe (1a–c) mit tertiären Phosphanen oder Phosphiten im Molverhältnis 1:1 Zweikernkomplexe der Zusammensetzung $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{Pd}_2\text{L}_2$ (2) entstehen. Kristallstrukturanalysen beweisen sowohl den sandwichartigen Aufbau als auch das Vorliegen einer direkten Pd—Pd-Einfachbindung^[2, 3].

Für den Bildungsmechanismus von (2) hatten wir aufgrund von NMR-Untersuchungen folgenden Vorschlag diskutiert^[4]:

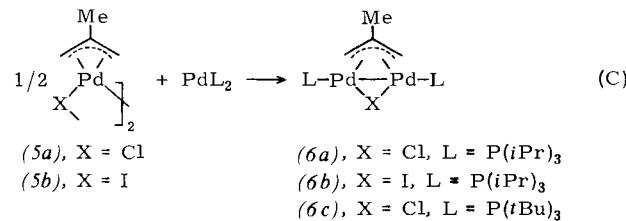
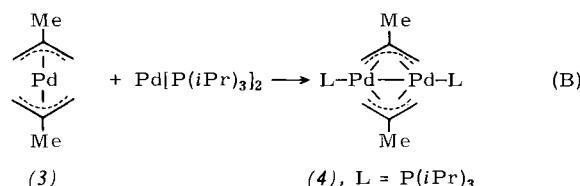


Der entscheidende Schritt sollte ein *nucleophiler Angriff* der mit L=PPh₃, P(OMe)₃ oder P(OPh)₃ sehr kurzlebigen Spezies PdL₂ auf (1) sein, wobei sich nach Umorientierung der Ligandensphäre das charakteristische Strukturelement L—Pd—Pd—L bildet.

Diese Annahme konnten wir jetzt bestätigen [siehe Gl. (A)] und darüberhinaus zeigen [Gl. (B) und (C)], daß auf analogem Wege auch Zweikernkomplexe mit *zwei* η^3 -gebundenen, brückenden Liganden gebildet werden können.



[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. A. Kühn
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg



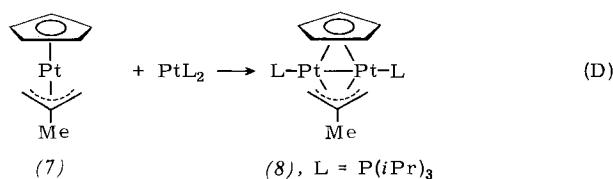
kenbildenden *Allyl-Liganden* sowie mit *einem Allyl-Liganden* und *einem Halogenid-Ion* zugänglich sind. Als Reaktionspartner PdL₂ wurden dabei die Verbindungen mit L=P(iPr)₃^[5], P(tBu)₃ und P(C₆H₁₁)₃^[6] verwendet.

Zu bemerken ist, daß bei der Reaktion von (1d) mit PR₃ oder P(OR)₃ im Molverhältnis 1:1 *nicht* die entsprechenden Zweikernkomplexe (2), sondern die η^1 -Allylverbindungen C₅H₅Pd(C₃H₄Cl)L entstehen, die in einigen Fällen isoliert werden können und beim Erwärmen unter Bildung von C₅H₅Pd(L)Cl Allen eliminieren^[7]. Eine solche C₃H₄-Eliminierung ist wahrscheinlich auch die Ursache dafür, daß als Nebenprodukt der Umsetzung von (1d) und Pd[P(iPr)₃]₂ das von Felkin et al.^[8] aus C₅H₅Pd[P(iPr)₃]Cl mit Mg in THF synthetisierte $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})\text{Pd}_2[\text{P}(i\text{Pr})_3]_2$ gebildet wird.

Es ist nicht gelungen, eine Verbindung des Typs (2) mit L=P(tBu)₃ darzustellen. Umsetzung von (1b) oder (1c) mit P(tBu)₃ im Molverhältnis 1:1 ergibt mit 50 % Ausbeute Pd[P(tBu)₃]₂^[6], das auch bei höherer Temperatur sich gegenüber (1b) oder (1c) inert verhält.

(4) ist das erste Beispiel eines Allylkomplexes, in dem nicht ein einzelnes Metallatom M, sondern ein M₂-Fragment sandwichartig von zwei symmetrisch π -gebundenen Allylgruppen koordiniert ist. Eine Verbindung des Typs (6), $(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-I})\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2$, haben Kobayashi et al.^[9] beschrieben; sie wurde ausgehend von (C₃H₅PdI)₂ und PPh₃ erhalten.

Die konsequente Anwendung unserer Erkenntnisse über den Bildungsmechanismus von (2) hat auch die Synthese eines ersten analogen Zweikernkomplexes mit einer Pt—Pt-Bindung ermöglicht.



Die Geschwindigkeit der Reaktion von (7) mit Pt[P(iPr)₃]₂^[6] ist deutlich geringer als die der Reaktion von (1b) mit Pd[P(iPr)₃]₂ – wahrscheinlich, weil (7) erheblich reaktionsträger als (1b) ist und weil die Palladiumkomplexe PdL₂ einen stärker nucleophilen Charakter haben als ihre Analoga PtL₂.

Arbeitsvorschriften

(2a): 114.4 mg (0.27 mmol) Pd[P(iPr)₃]₂, gelöst in 2.5 ml Toluol, werden unter Rühren zu 56.9 mg (0.27 mmol) (1a) in 2.5 ml Toluol zugetropft. Dabei tritt ein Farbwechsel von Tiefrot nach Orange ein. Nach Abkühlen der Lösung auf –30°C bilden sich orangegelbe Kristalle, die über eine G3-

Fritte filtriert, mit Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet werden. $F_p = 64^\circ\text{C}$, Ausbeute 116.5 mg (68%). – Darstellung von (2b-e) und (4) analog zu (2a); zur besseren Kristallisation empfiehlt es sich jedoch, der Toluol-Lösung etwas Pentan zuzusetzen.

(6a-c): Reaktionsansatz analog zu (2a). Zur Isolierung des Produkts wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Pentan versetzt und die Lösung filtriert. Nach Abkühlen auf -30°C erhält man gelbe Kristalle, die mit Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 70–90%.

Eingegangen am 31. März 1977 [Z 710]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 1271-03-0 / (1b): 33593-95-2 / (1c): 58496-57-4 / (1d): 58376-35-5 /
 (2a): 62586-44-1 / (2b): 62586-43-0 / (2c): 62586-42-9 / (2d): 62586-41-8 /
 (2e): 62586-40-7 / (3): 41348-25-8 / (4): 62586-39-4 / (5a): 12081-18-4 /
 (5b): 12281-94-6 / (6a): 62586-38-3 / (6b): 62586-37-2 / (6c): 62586-36-1 /
 (7): 35770-30-0 / (8): 62586-35-0 / $\text{Pd}[\text{P}(i\text{Pr})_3]_2$: 52359-16-7 /
 $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$: 33309-88-5 / $\text{Pd}[\text{P}(t\text{Bu})_3]_2$: 53199-31-8.

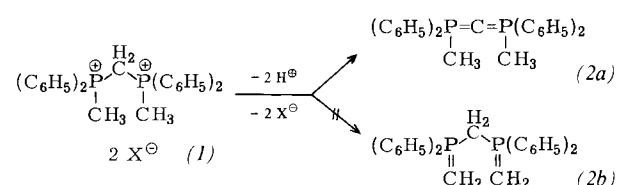
- [1] Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen, 25. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 24. Mitteilung: H. Werner, Tri Ngo Khac, Angew. Chem. 89, 332 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 324 (1977).
- [2] H. Werner, D. Tüne, G. Parker, C. Krüger, D. J. Brauer, Angew. Chem. 87, 205 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 185 (1975).
- [3] H. Werner, A. Kühn, D. J. Tüne, C. Krüger, D. J. Brauer, J. C. Sekutowski, Yi-Hung Tsay, Chem. Ber., im Druck.
- [4] H. Werner, Angew. Chem. 89, 1 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 1 (1977).
- [5] W. Kuran, A. Musco, Inorg. Chim. Acta 12, 187 (1975).
- [6] S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto, K. Nakatsu, J. Am. Chem. Soc. 98, 5850 (1976).
- [7] D. J. Tüne, H. Werner, Helv. Chim. Acta 58, 2240 (1975).
- [8] A. Ducruix, H. Felkin, C. Pascard, G. K. Turner, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 615.
- [9] Y. Kobayashi, Y. Iitaka, H. Yamazaki, Acta Crystallogr. B 28, 899 (1972).

„Carbodiphosphorane“ durch eine neue Umlagerung von Phosphor-Yilden

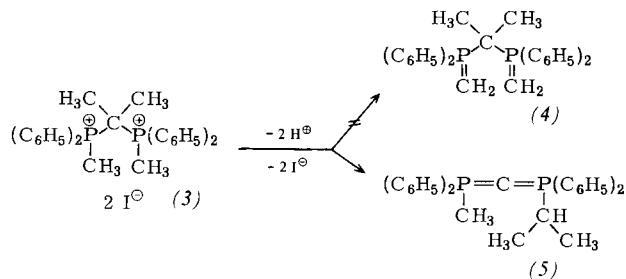
Von Anette Wohlleben und Hubert Schmidbaur^[*]

„Carbodiphosphorane“ $\text{R}_3\text{P}=\text{C}=\text{PR}_3$ sind wegen ihres Synthesepotentials in der organischen Chemie^[1], ihrer besonderen Ligandeneigenschaften in Metallkomplexen^[2] sowie ungewöhnlicher physikalisch-chemischer Eigenschaften (Trilolumineszenz, Kristallstruktur)^[3] von aktuellem Interesse^[4].

Die mit Arylsubstituenten meist leuchtend gelben Verbindungen (z. B. (2a)) entstehen überraschend leicht bei der Deprotonierung der konjuguierten Phosphoniumsalze (1), so daß es nicht gelingt, auf diesem Wege die isomeren Methylenbisphosphorane (z. B. (2b)) zu erhalten. Um die Deprotonierung in den peripheren Alkylgruppen zu erzwingen, haben wir ein Phosphoniumsalz (3) hergestellt, das an der zentralen $^{\oplus}\text{P}-\text{C}-\text{P}^{\oplus}$ -Brücke vollständig alkyliert ist, so daß die Bil-

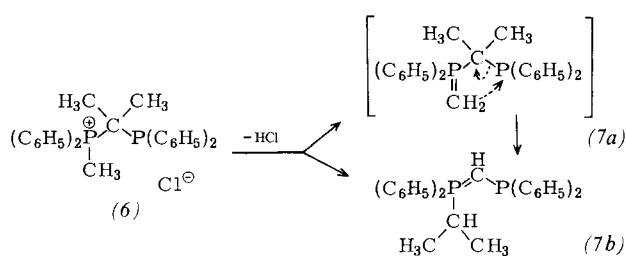


[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. A. Wohlleben
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
 Arcisstraße 21, D-8000 München 2



dung eines Carbodiphosphorans von vornherein ausgeschlossen zu sein schien.

Auch in diesem Fall erhielten wir jedoch nicht das als Doppelylid-Ligand außerordentlich vielversprechende Bisphosphoran (4), sondern es entstand unerwartet das Carbodiphosphoran (5). Um den offenbar durch eine tiefgreifende Umlagerung komplizierten Reaktionsverlauf besser übersehen zu können, wurde auch das Monophosphoniumsalz (6) synthetisiert und der Einwirkung von starken Basen unterworfen. Hierbei bildete sich ein tiefgelbes Ylid, dem aber wiederum nicht die Struktur (7a), sondern (7b) zukommt:



Die Strukturen von (5) und (7b) sind durch Elementaranalyse und ^1H -, ^{13}C - sowie ^{31}P -NMR-Spektren gesichert. Wie in der Formel ange deutet [(7a) \rightarrow (7b)], ist der Mechanismus der bisher noch nicht beobachteten Umlagerung so zu interpretieren, daß das ylidische Carbanion in (7a) das zweite P-Atom nucleophil angreift, worauf sich die durch sterische Wechselwirkung geschwächte PCP-Brücke an diesem P-Atom öffnet. Eine einfache Protonenverschiebung von der neuen PCH_2P -Brücke zum α -C-Atom der zugleich entstandenen Isopropylidengruppe vervollständigt den Prozeß, der sich für die Bildung von (5) aus (3) entsprechend formulieren läßt. Derartige Prototropievorgänge sind bei Yilden schon früher sehr sorgfältig studiert und nachgewiesen worden^[5], nicht jedoch die leichte $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ -Spaltung. Der Befund impliziert, daß im Falle analog konfigurierter Phosphorverbindungen auch bei anderen Systemen mit Umlagerungen zu rechnen ist^[6].

Arbeitsvorschrift:

(3) \rightarrow (5): Aus 1.75 g (4.25 mmol) Methylenbis(diphenylphosphoran) und 5 ml Methyliodid (Überschuß) lassen sich im Bombenrohr (2d bei 40°C) 2.0 g (68%) (3) herstellen, $F_p = 283^\circ\text{C}$. – ^1H -NMR (CD_3OD ; δ [ppm], J [Hz]): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 2.8, d, 6H, $J(\text{HCP})$ 12.5; $\delta\text{CH}_3\text{C}$ 2.0, t, 6H, $J(\text{HCCP})$ 16.0; $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 7.9, m, 20H.

Zu 0.56 g (0.80 mmol) (3) in 10 ml Ether gibt man 1.44 g (1.60 mmol) Methylentrimethylphosphoran und röhrt die sich gelb färbende Mischung 2 h. Nach Filtration vom Tetramethylphosphoniumsalz wird eingeengt, mit *n*-Hexan extrahiert und kristallisiert. Ausbeute 0.23 g (65%) (5), $F_p = 103^\circ\text{C}$. – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 1.0, d, 3H, $J(\text{HCP})$ 12.0; $\delta\text{CH}_3\text{C}$ 0.6, dd, 6H, $J(\text{HCCH})$ 7.0, $J(\text{HCCP})$ 16.0; δCH 2.0, m, 1H; $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 8.0, m, 20H. ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 20.85, d, $J(\text{PC})$ 57.4; $\delta\text{CH}_3\text{C}$ 17.9, s; δCH 28.45, d, $J(\text{PC})$