

- [5] C. P. Casey, S. M. Neuman, J. Am. Chem. Soc. 99, 1651 (1977).
[6] E. O. Fischer, S. Fontana, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 91, C7 (1975).
[7] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Angew. Chem. 88, 144 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 136 (1976); J. Mol. Catal. 3, 443 (1977/78).

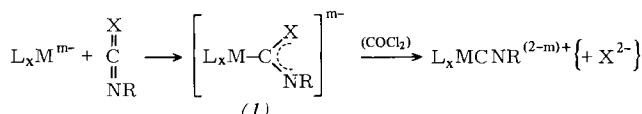
Systematischer Aufbau von Metallkomplexen mit Isocyanid-Brücken: [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CNC}_6\text{H}_5)(\mu\text{-CNC}_6\text{H}_5)\text{]}_2^{**}$

Von Wolf Peter Fehlhammer, Andreas Mayr und Götz Christian^[*]

Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

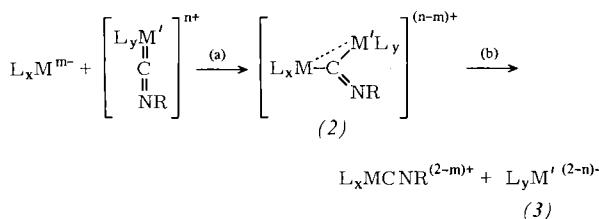
Metallkomplexe mit brückenbildenden Isocyanidliganden werden auch unter dem Aspekt ihrer katalytischen Aktivität erforscht^[1], wie sie besonders den Nickelcluster $\text{Ni}_4(\text{CN}t\text{Bu})_7$ auszeichnet^[1a]. In ihrer Mehrzahl wurden diese Verbindungen durch Substitution aus carbonyl-verbrückten Metallkomplexen erhalten, die jedoch häufig mit schlechten Ausbeuten nur zu Produktgemischen führt.

Eine wesentlich ergiebigere Synthese von μ -Isocyanid-Komplexen lässt sich von unseren *Isocyanidsynthesen am Komplex* aus „supernucleophilen“ Metallbasen und Heteroallen^[2] ableiten. Als Primärprodukte dieser Reaktionen hatten wir Addukte des Typs (1) formuliert, die bei Einwirkung von Lewis-Säuren (z. B. Phosgen) oder bereits spontan unter Abspaltung von X^{2-} weiterreagieren:



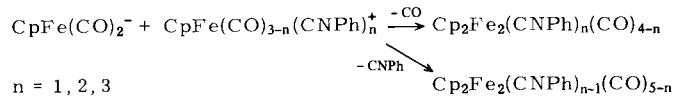
L_xM^{m-} = z.B. $\text{Cr}(\text{CO})_5^{2-}$; $\text{X} = \text{NR}, \text{O}, \text{S}$

Der formale Ersatz der 6-Elektronen-Heteroatome X durch 16-Elektronen-Metallkomplexfragmente $\text{L}_y\text{M}'$ führt nun zu einem analogen Schema, in dem die zweikernige Spezies mit einer Isocyanid-Brücke (2) die Rolle des Addukts (1) übernimmt:

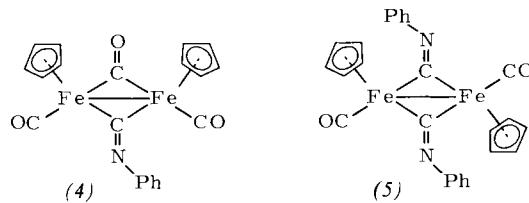


Es ist uns gelungen, die postulierte Reaktionsfolge „Isocyanid-Brückenbildung“ (a) und „Isocyanid-Übertragung“ [(a)+(b)] zu verwirklichen.

Stabile Isocyanid-Brücken wie in (2), die nur zusammen mit einer Metall-Metall-Bindung auftreten^[3], kennt man z. B. im Cyclopentadienyleisen-System. Bei geeigneter Wahl der Reaktionspartner – $\text{CpFe}(\text{CO})_2^-$ als nucleophile Metallkomponente und $\text{CpFe}(\text{CO})_{3-n}(\text{CNR})_n^+$ als elektrophiles „Heteroallen“ – sollte hier erstmals ein systematischer Aufbau derartiger Zweikernkomplexe mit Isocyanid-Brücken möglich sein:



Wie erwartet kommen die Umsetzungen (bei -78°C) nach der Brückenbildung zum Stillstand; unter Carbonyl- und/oder Isocyanid-Eliminierung entstehen die einfach bzw. zweifach isocyanid-verbrückten Komplexe (4) und (5). Ihre Trennung voneinander und von begleitendem Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen] gelingt durch Chromatographie an Silicagel mit Dichlormethan.



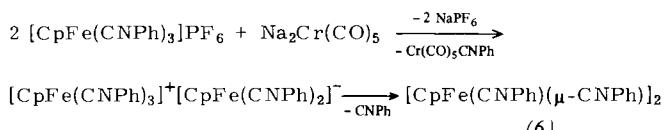
Die Produktverteilung [%] der Reaktionen von $\text{CpFe}(\text{CO})_2^-$ mit $\text{CpFe}(\text{CO})_{3-n}(\text{CNR})_n^+$ ergibt sich wie folgt:

n	$[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$	(4)	(5)
1	<5	73	—
2	5	27	28
3	<5	5	56

In nur geringen Ausbeuten wurden (4) und (5) [0.7% (!)] schon früher aus $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ und Phenylisocyanid erhalten^[4a]. Von beiden Komplexen liegen inzwischen Röntgenstrukturanalysen vor, die für (4) eine *cis*(Cp)- und für (5) eine *trans*(Cp)-*anti*(Ph)-Konfiguration zeigen^[4]. Ein dreifach substituiertes Isocyanid-Derivat von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ konnte lediglich mit Methylisocyanid dargestellt werden^[5], der vierte CO-Ligand ließ sich noch in keinem Fall durch CNR ersetzen.

Es erschien deshalb besonders reizvoll, auch die Synthese von $[\text{CpFe}(\text{CNPh})(\mu\text{-CNPh})_2]$ nach unserer Methode zu versuchen. Das hierzu als Metallbase benötigte Anion $\text{CpFe}(\text{CNPh})_2^-$ ist jedoch unbekannt. Im allgemeinen Reaktionsschema wird beim zweistufigen Prozeß „Isocyanid-Übertragung“ [(a)+(b)] formal ein Isocyanid-Dikation vom Lewis-aciden (M') auf das -basische Metall (M) übertragen und zugleich eine anionische Spezies (3) freigesetzt. Dies legt nahe, als Lewis-acide Metallkomponente das Kation $\text{CpFe}(\text{CNPh})_3^+$ und als Isocyanidacceptor ein Anion wie $\text{Cr}(\text{CO})_5^{2-}$ zu verwenden, das mit $\text{CpFe}(\text{CNPh})_3^+$ keinen stabilen zweikernigen Komplex (2) zu bilden vermag, sondern nach (b) weiterreagiert. Das „*in situ*“ erzeugte $\text{CpFe}(\text{CNPh})_2^-$ sollte sofort mit überschüssigem $\text{CpFe}(\text{CNPh})_3^+$ zum gewünschten Neutralkomplex zusammentreten können.

Diesem Konzept entspricht die Umsetzung von zwei Äquivalenten $\text{CpFe}(\text{CNPh})_3^+$ mit einem Äquivalent $\text{Cr}(\text{CO})_5^{2-}$:



Der stabile Tetrakis(phenylisocyanid)-Komplex (6) wurde durch Elementaranalyse, IR-[(CH_2Cl_2) 2078, 1646 (s) cm^{-1}], $^1\text{H-NMR}$ -[20°C (CDCl_3 , TMS int.) $\delta = 4.71$ (s, C_5H_5 , 10H), 6.83–7.60 (m, C_6H_5 , 20H)] und Massenspektrum [z. B. M^+],

[*] Dr. W. P. Fehlhammer, Dipl.-Chem. A. Mayr, Dipl.-Chem. G. Christian
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Isocyanid- und Heteroallen-verbrückte Metallkomplexe, 1. Mitteilung.
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem
Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

$[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CNPh})_n]^+$ ($n=0-3$), $[\text{CpFe}(\text{CNPh})_n]^+$ ($n=0-3$) charakterisiert. Eine Röntgen-Strukturanalyse ist im Gange.

Arbeitsvorschrift

1.3 g (2.8 mmol) $[\text{CpFe}(\text{CNPh})_3]\text{Cl}$ ^[6] und 0.33 g (1.4 mmol) $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$ ^[7] in je 100 ml Tetrahydrofuran werden bei -78°C vereinigt. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und engt die tiefviolette Lösung zur Trockne ein. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und an Silicagel chromatographiert: CH_2Cl_2 eluiert $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (1:1) reines (6). Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ ergibt 0.32 g (35 %) schwarzviolette, glänzende Blättchen, $\text{Fp}=137-138^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 17. August 1978 [Z 90]

- [1] a) M. G. Thomas, W. R. Pretzer, B. F. Beier, F. J. Hirsekorn, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 99, 743 (1977); b) Y. Yamamoto, H. Yamazaki, J. Organomet. Chem. 137, C 31 (1977).
- [2] W. P. Fehlhammer, A. Mayr, M. Ritter, Angew. Chem. 89, 660 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 641 (1977).
- [3] Vgl. jedoch: M. M. Olmstead, H. Hope, L. S. Benner, A. L. Balch, J. Am. Chem. Soc. 99, 5502 (1977); S. D. Robinson, Inorg. Chim. Acta 27, L 108 (1978).
- [4] a) J. A. S. Howell, M. J. Mays, I. D. Hunt, O. S. Mills, J. Organomet. Chem. 128, C 29 (1977); b) K. K. Joshi, O. S. Mills, P. L. Pauson, B. W. Shaw, W. H. Stubbs, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1965, 181.
- [5] R. D. Adams, F. A. Cotton, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. 4, 477 (1974).
- [6] K. K. Joshi, P. L. Pauson, W. H. Stubbs, J. Organomet. Chem. 1, 51 (1963).
- [7] J. E. Ellis, S. G. Hentges, D. G. Kalina, G. P. Hagen, J. Organomet. Chem. 97, 79 (1975).

1,2,3-Tri-*tert*-butylphosphiranoxid und sein thermischer Zerfall in (Z)-2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexen und *tert*-Butylphosphinidenoxid^[**]

Von Helmut Quast und Manfred Heuschmann^[*]

Phosphiranoxide wurden bei baseinduzierten Umlagerungen von α -Halogenphosphinsäureestern^[1] und -phosphanoxiden^[2] als Zwischenstufen formuliert. Ihre Ringspannung macht sie zu attraktiven Ausgangsverbindungen für die Erzeugung der bisher noch kaum untersuchten Phosphinidenoxide^[3]. Wir berichten hier über Synthese, Reaktionen und Thermolyse des ersten Phosphiranoxids (3).

1 mol *tert*-Butylchlorphosphoran und 3 mol 2,2-Dimethylpropyl-magnesiumchlorid ergaben nach 10 d in siedendem Ether/Benzol (1:1) und anschließender Oxidation mit Wasserstoffperoxid 46 % Phosphanoxid (1)^[4], $\text{Fp}=125-126^\circ\text{C}$. (1) wurde mit 1.05 mol *sec*-Butyllithium in Tetrahydrofuran/2-Methylbutan bei -78°C lithiirt und danach durch 1.2 mol Tetrachlormethan bei -100°C zu den diastereomeren α -Chlorphosphanoxiden (2) (30:70) chloriert. Mit Lithiumdiethylamid in Ether bei -80 bis 0°C gelang der Ringschluß von (2) zum Phosphiranoxid (3) (ca. 80 %) neben geringer Reduktion zu (1) und Bildung des Folgeprodukts (4). Präparative Schichtchromatographie (SiO_2 /Ether) und Kristallisation aus Pentan bei -20°C ergaben 52 % (3) als farblose Nadeln vom $\text{Zp}=119-120^\circ\text{C}$; MS: (m/e) = 244 (3 %, M^+), 229 (3 %, $M-\text{CH}_3$), 188 (7 %, $M-\text{C}_4\text{H}_8$), 125 (16 %, C_9H_{17}), 97 (11 %, C_7H_{13}), 83 (20 %, C_6H_{11}), 70 (37 %, C_5H_{10}), 57 (100 %). Die $\text{P}=\text{O}$ -Frequenz im IR-Spektrum von (3)

[*] Prof. Dr. H. Quast, Dipl.-Chem. M. Heuschmann
Institut für Organische Chemie der Universität
D-8700 Würzburg, Am Hubland

[**] Dreigliedrige Heterocyclen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind Teil der geplanten Dissertation von M. H. - 4. Mitteilung: H. Quast, F. Kees, Chem. Ber. 110, 1780 (1977).

(1180 cm^{-1}) ist um 26 cm^{-1} höher als die von (1). Die Symmetrie von (3) und damit die *cis*-Konfiguration der *tert*-

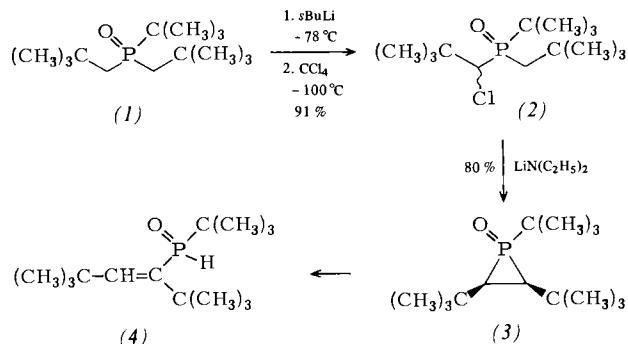


Tabelle 1. NMR-Daten der Phosphanoxide (1) und (2) und des Phosphiranoxids (3) in $[\text{D}_6]$ -Chloroform. ^{31}P -Kopplungskonstanten [Hz] in eckigen und Multiplizität im off-resonance-entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum in runden Klammern.

Verb.	$\delta(^1\text{H})$ $\text{P}-t\text{Bu}$	$\delta(^1\text{H})$ $\text{C}-t\text{Bu}$	$\delta(^{13}\text{C})$ $\text{P}-\text{CH}$	$\delta(^{31}\text{P})$ [a]
(1)	1.17 [13.4]	1.21	1.51 [6.6] 1.88 [9.8] $J_{\text{AB}}=15.4$	+52.16
(2) [b]	1.10 [13.7]	1.30 [0.5] 1.38	1.65 [7.6] 2.63 [12.4] $J_{\text{AB}}=16.0$ 3.94 [3.8] $J_{\text{AB}}=15.4$	+56.62
(2) [c]	1.30 [14.2]	1.24 [0.4] 1.38	1.69 [6.2] 1.83 [8.9] $J_{\text{AB}}=15.4$ 4.26 [7.8]	
(3)	1.25 [17.4]	1.27 [0.5]	1.63 [8.0]	-1.27
Verb.	$\delta(^{13}\text{C})$ $\text{P}-t\text{Bu}$	$\delta(^{13}\text{C})$ $\text{C}-t\text{Bu}$	$\delta(^{13}\text{C})$ $\text{P}-\text{CH}$	
(1)	33.6 (s) [65.5] 24.5 (q)	32.5 (s) [4.4] 31.8 (q) [5.9]	39.5 (t) [58.8]	
(2) [b]	34.7 (s) [64.0] 25.3 (q)	32.6 (s) [3.7] 37.9 (s) [1.5] 28.3 (q) [3.7] 32.1 (q) [5.9]	32.6 (t) [61.0] 62.4 (d) [51.5]	
(3)	32.7 (s) [64.0] 25.6 (q) [1.5]	32.8 (s) [5.2] 32.2 (q) [6.6]	37.0 (m) [12.5]	

[a] Externe 85proz. Phosphorsäure als Standard ($\delta=0$). Negative Werte entsprechen höherem Feld. [b] Thermodynamisch stabileres Diastereomer. [c] ^1H -NMR-Spektrum in $[\text{D}_6]$ -Benzol.

Butylgruppen an C-2 und C-3 geht aus den NMR-Spektren hervor (Tabelle 1). Der Ringschluß erniedrigt die ^{31}P -Kopplung mit den Ring-C-Atomen drastisch^[5] und verschiebt wie bei 1,2,3-Tri-*tert*-butyl-diazaphosphiridin-3-oxid^[6] das ^{31}P -Signal stark nach höherem Feld (53.4 ppm).

Auffällend ist die Beständigkeit von (3) gegen konzentrierte Salzsäure. Starke Basen wie Lithiumpiperid oder Lithiumdiethylamid isomerisierten (3) langsam zu (4). In $[\text{D}_6]$ -Benzol^[7] zerfiel (3) ab 60°C langsam quantitativ in (Z)-2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexen (5) als einziges identifizierbares Produkt. Das neben (5) erwartete *tert*-Butylphosphinidenoxid (6) ließ sich nicht mit Bis(trimethylsilyl)ethin, 2,2-Dimethylpropylidene-*tert*-butylamin, 2,3-Dimethylbutadien, 2,3-Butandion oder Benzil abfangen. Dagegen entstand beim Zerfall von (3) (20 h, 70°C) in Methanol^[8] quantitativ der Phosphinsäuremethylester (7)^[9]. Zwei mol 9,10-Phenanthrenchinon in $[\text{D}_8]$ -Dioxan ergaben mit 1 mol (3) bei 70°C 50 % (8), das aus 9,10-Dihydroxyphenanthren und *tert*-Butylphosphonsäuredichlorid in siedendem Xylo in Gegenwart von 2 mol Triethylamin unabhängig dargestellt wurde (70 %, $\text{Fp}=188-190^\circ\text{C}$). Mit 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzochinon (1 mol, 20 h, 75°C) ließ sich das vermutete (6) in $[\text{D}_6]$ -Benzol quantitativ als (9) abfangen,