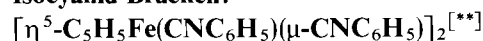


- [5] C. P. Casey, S. M. Neuman, J. Am. Chem. Soc. 99, 1651 (1977).  
 [6] E. O. Fischer, S. Fontana, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 91, C7 (1975).  
 [7] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Angew. Chem. 88, 144 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 136 (1976); J. Mol. Catal. 3, 443 (1977/78).

## Systematischer Aufbau von Metallkomplexen mit Isocyanid-Brücken:

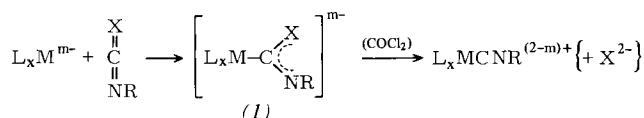


Von Wolf Peter Fehlhammer, Andreas Mayr und Götz Christian[\*]

Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

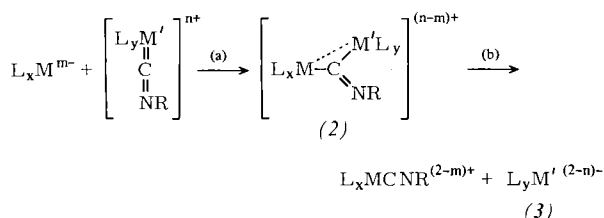
Metallkomplexe mit brückenbildenden Isocyanidliganden werden auch unter dem Aspekt ihrer katalytischen Aktivität erforscht<sup>[1]</sup>, wie sie besonders den Nickelcluster  $\text{Ni}_4(\text{CNtBu})_7$  auszeichnet<sup>[1a]</sup>. In ihrer Mehrzahl wurden diese Verbindungen durch Substitution aus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

Eine wesentlich ergiebiger Synthese von  $\mu$ -Isocyanid-Komplexen läßt sich von unseren *Isocyanidsynthesen am Komplex* aus „supernucleophilen“ Metallbasen und Heteroallen<sup>[2]</sup> 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  $\text{X}^{2-}$  weiterreagieren:



$\text{L}_x\text{M}^{m-}$  = z. B.  $\text{Cr}(\text{CO})_5^{2-}$ ;  $\text{X}$  = NR, O, 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:

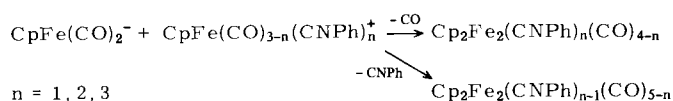


Es ist uns gelungen, die postulierte Reaktionsfolge „Isocyanid-Brückenbildung“ (a) und „Isocyanid-Übertragung“ [(a)+(b)] zu verwirklichen.

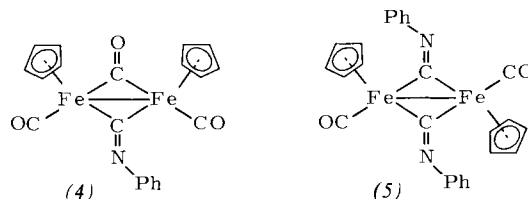
Stabile Isocyanid-Brücken wie in (2), die nur zusammen mit einer Metall-Metall-Bindung auftreten<sup>[3]</sup>, kennt man z. B. im Cyclopentadienyleisen-System. Bei geeigneter Wahl der Reaktionspartner –  $\text{CpFe}(\text{CO})_2^-$  als nucleophile Metallkomponente und  $\text{CpFe}(\text{CO})_{3-n}(\text{CNR})_n^+$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

[\*] 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.



Wie erwartet kommen die Umsetzungen (bei  $-78^\circ\text{C}$ ) 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( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen] gelingt durch Chromatographie an Silicagel mit Dichlormethan.



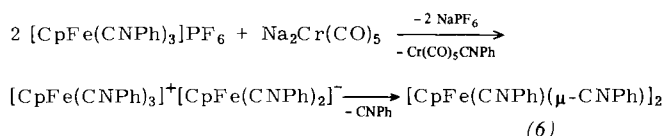
Die Produktverteilung [%] der Reaktionen von  $\text{CpFe}(\text{CO})_2^-$  mit  $\text{CpFe}(\text{CO})_{3-n}(\text{CNR})_n^+$  ergibt sich wie folgt:

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<sup>[4a]</sup>. Von beiden Komplexen liegen inzwischen Röntgen-Strukturanalysen vor, die für (4) eine *cis*(Cp)- und für (5) eine *trans*(Cp)-*anti*(Ph)-Konfiguration zeigen<sup>[4]</sup>. Ein dreifach substituiertes Isocyanid-Derivat von  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  konnte lediglich mit Methylisocyanid dargestellt werden<sup>[5]</sup>, 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 ( $\text{M}'$ ) 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- $[(\text{CH}_2\text{Cl}_2) 2078, 1646 (\text{s}) \text{ cm}^{-1}]$ ,  $^1\text{H-NMR}$ - $[\text{20}^\circ\text{C} (\text{CDCl}_3, \text{TMS int.}) \delta = 4.71 (\text{s}, \text{C}_5\text{H}_5, 10\text{H}), 6.83\text{--}7.60 (\text{m}, \text{C}_6\text{H}_5, 20\text{H})]$  und Massenspektrum [z. B.  $M^+$ ,

$[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CNPh})_n]^+$  ( $n=0-3$ ),  $[\text{CpFe}(\text{CNPh})_n]^+$  ( $n=0-3$ ) 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  $-78^\circ\text{C}$  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:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /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. Muettterties, 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. Bulch, 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, C29 (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<sup>[\*\*]</sup>

Von Helmut Quast und Manfred Heuschmann<sup>[\*]</sup>

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

1 mol *tert*-Butyldichlorphosphan 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)<sup>[4]</sup>,  $\text{Fp}=125-126^\circ\text{C}$ . (1) wurde mit 1.05 mol *sec*-Butyllithium in Tetrahydrofuran/2-Methylbutan bei  $-78^\circ\text{C}$  lithiiert und danach durch 1.2 mol Tetrachlormethan bei  $-100^\circ\text{C}$  zu den diastereomeren  $\alpha$ -Chlorphosphanoxiden (2) (30:70) chloriert. Mit Lithiumdiethylamid in Ether bei  $-80$  bis  $0^\circ\text{C}$  gelang der Ringschluß von (2) zum Phosphiranoxid (3) (ca. 80%) neben geringer Reduktion zu (1) und Bildung des Folgeprodukts (4). Präparative Schichtchromatographie ( $\text{SiO}_2$ /Ether) und Kristallisation aus Pentan bei  $-20^\circ\text{C}$  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 %,  $\text{C}_9\text{H}_{17}$ ), 97 (11 %,  $\text{C}_7\text{H}_{13}$ ), 83 (20 %,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 70 (37 %,  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ), 57 (100 %). Die  $\text{P}=\text{O}$ -Frequenz im IR-Spektrum von (3)

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

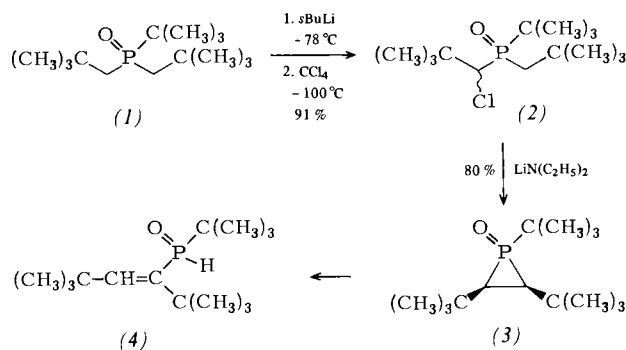


Tabelle 1. NMR-Daten der Phosphanoxide (1) und (2) und des Phosphiranoxids (3) in  $[\text{D}]-\text{Chloroform}$ .  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten [Hz] in eckigen und Multiplizität im off-resonance-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in runden Klammern.

Verb.	P- <i>t</i> Bu	$\delta(^1\text{H})$ C- <i>t</i> Bu	P-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, c]	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]	+ 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.	P- <i>t</i> Bu	$\delta(^{13}\text{C})$ C- <i>t</i> Bu	P-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]  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $[\text{D}_6]-\text{Benzol}$ .

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

Auffallend ist die Beständigkeit von (3) gegen konzentrierte Salzsäure. Starke Basen wie Lithiumpiperidid oder Lithiumdiethylamid isomerisierten (3) langsam zu (4). In  $[\text{D}_6]-\text{Benzol}^{[7]}$  zerfiel (3) ab  $60^\circ\text{C}$  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-Dimethylpropylen-*tert*-butylamin, 2,3-Dimethylbutadien, 2,3-Butandion oder Benzil abfangen. Dagegen entstand beim Zerfall von (3) (20 h,  $70^\circ\text{C}$ ) in Methanol<sup>[8]</sup> quantitativ der Phosphinsäuremethylester (7)<sup>[9]</sup>. Zwei mol 9,10-Phenanthrenchinon in  $[\text{D}_8]-\text{Dioxan}$  ergaben mit 1 mol (3) bei  $70^\circ\text{C}$  50 % (8), das aus 9,10-Dihydroxyphenanthren und *tert*-Butylphosphonsäuredichlorid in siedendem Xylol 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,  $75^\circ\text{C}$ ) ließ sich das vermutete (6) in  $[\text{D}_6]-\text{Benzol}$  quantitativ als (9) abfangen,

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

[\*\*] Dreigliedrige Heterocyklen, 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).