

1 wiedergegebene scharfe AA'XX'- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von (5a) bei 30 °C, insbesondere die (PP)-Kopplungsparameter und die charakteristische Tieffeldverschiebung des Methylenphosphan(X)-Teils (Tabelle 1), bestätigen die Konstitution eines Tetraphosphahexadiens (5).

Tabelle 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Methylenphosphane (Varian FT80A, 32.4 MHz,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.).

(4) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = -39.0$ [d, $^2J(\text{P}^*\text{P}^*) = 78.9$ Hz, $\text{P}^*$ ], 213.8 [d, $^2J(\text{P}^*\text{P}^*) = 78.9$ Hz, $\text{P}^*$ ]
(5a) ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemp.): $\delta = -12.3$ [ $\text{P}^*$ ], 258.0 [ $\text{P}^*$ ]; AA'XX'-Spektrum [7] mit $^1J(\text{P}^*\text{P}^*) = 112.5$ , $^2J(\text{P}^*\text{P}^*) = 157.4$ , $^3J(\text{P}^*\text{P}^*) = 24.6$ , $^5J(\text{P}^*\text{P}^*) = 38.6$ Hz (Bezeichnung siehe Formelschema)
(5b) ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , $-10^\circ\text{C}$ Koaleszenztemp.): $\delta = 115.7$ (Maximum des Austauschpeaks); ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , $-70^\circ\text{C}$ ): $\delta = -3.2$ [ $\text{P}^*$ ], 234.6 [ $\text{P}^*$ ]; AA'XX'-Spektrum [7] mit $^1J(\text{P}^*\text{P}^*) = 150.9$ , $^2J(\text{P}^*\text{P}^*) = 136.6$ , $^3J(\text{P}^*\text{P}^*) = 56.4$ , $^5J(\text{P}^*\text{P}^*) = 0.0$ Hz

Da die Analyse (5) als einheitlich ausweist, muß das bei Raumtemperatur zusätzlich zu beobachtende Austauschsignal einer Spezies (5b) gleicher Zusammensetzung zugeordnet werden. Seine Individualisierung bei  $-70^\circ\text{C}$  zu einem weiteren AA'XX'-Multiplizitätsmuster (Abb. 1) zeigt, daß es

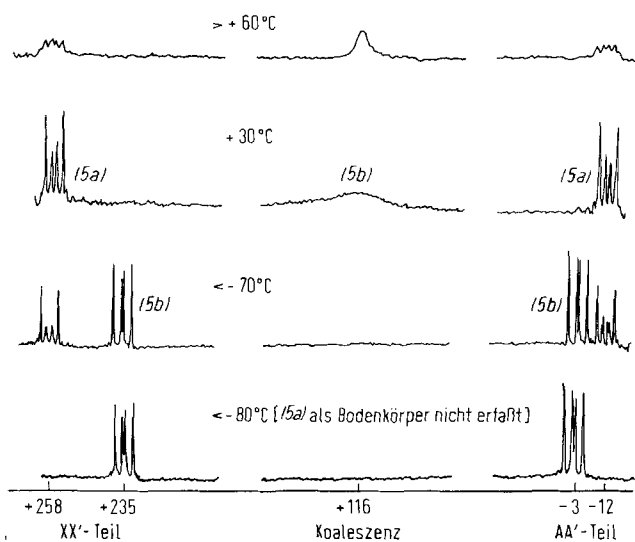


Abb. 1. Temperaturabhängiges  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (5), Kopplungsparameter siehe Tabelle 1.

sich bei (5b) um ein diastereomeres Tetraphosphahexadien handelt. Da die Diphosphan(A)- und Methylenphosphan(X)-Signalgruppierung in Abhängigkeit von der Aufnahmetemperatur reversibel in der Mitte koaleszieren, nehmen wir an, daß (5b) – unabhängig von (5a) – eine identische Umlagerung erfährt<sup>[3]</sup>.

Das Gleichgewicht (d) ist die erste sigmatrope [3,3]-Verschiebung unter P–P-Bindungsbruch und -knüpfung sowie Wanderung von Phosphor-Kohlenstoff- $\text{p}_\pi\text{-p}_\pi$ -Bindungen; sie entspricht völlig der entarteten Cope-Umlagerung im carbaanalogen 1,5-Hexadiensystem<sup>[4]</sup>.

Diphosphane mit dem Substitutionsmuster (XYP)<sub>2</sub> entstehen üblicherweise als 1:1-Mischung von *meso*-Form und Racemat, die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch unterscheidbar sind<sup>[5]</sup>. Auch der oxidative Verknüpfungsschritt (4) → (5) [Gl. (c)] führt statistisch zu einem äquimolaren Gemisch der Diastereomere (5a) und (5b). Unterhalb  $-80^\circ\text{C}$  kristallisiert (5a) langsam aus (vgl. Abb. 1) und kann durch Tieftemperaturfiltration abgetrennt werden. Sowohl das an (5b) angereicherte Filtrat als auch unterhalb  $-80^\circ\text{C}$  erneut gelöstes (5a)

äquilibrieren oberhalb  $-70^\circ\text{C}$  schnell wieder zu Racemat und *meso*-Form [Gleichgewicht (e)]. – Versuche, mit chiralen Verschiebungsreagentien (5a) als *meso*-Form und (5b) als Racemat zu identifizieren, brachten keinen Erfolg. Der schnelle Gleichgewichtsprozeß (d) an (5b) bei Raumtemperatur, einer Temperatur, bei der (5a) unbeeinflusst bleibt, spricht jedoch in Analogie zu den stereochemischen Voraussetzungen der Cope-Umlagerung für eine Reaktion aus der Konformation (5b/5b'), die nur im Racemat zu realisieren ist (vgl. Formelbild). Bei der gleichen bevorzugten *trans*-Stellung der nichtbindenden Elektronenpaare wird in der *meso*-Form die erforderliche Annäherung der reaktiven (P=C)-Zentren nicht erreicht. Dementsprechend zeigt dieses Diastereomer erst bei viel höherer Temperatur eine reversible Linienverbreiterung (Abb. 1,  $60^\circ\text{C}$ ), die bei weiterer Temperaturzunahme mit einer irreversiblen Zersetzung einhergeht. Dies läßt auf einen weiteren, energetisch anspruchsvolleren Umlagerungsprozeß, z. B. nach  $180^\circ$ -Torsion um die P–P-Achse in (5a), schließen<sup>[6]</sup>.

Eine eindeutige Zuordnung der Diastereomere und Klärung der Frage nach der (E,Z)-Substituentenanordnung an der C=P-Bindung ist von der Röntgen-Strukturanalyse einer Kristallfraktion, die nach Tieftemperatur- $^{31}\text{P}$ -NMR-Analyse nur die (5a)-Form enthält, zu erwarten.

Die deutliche Reaktionsanalogie zwischen den multiplen Methylenphosphanen und entsprechenden Alkensäuren weist darauf hin, daß hier der (P=C)-Bindung kaum der von Methylenphosphoranen bekannte Ylid-Charakter zukommt, sondern sie vielmehr mit der olefinischen Doppelbindung zu vergleichen ist.

Eingegangen am 2. Juli 1979 [Z 323b]

- [1] 19. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen. – 18. Mitteilung: R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, G. Huttner, J. von Seyerl, Angew. Chem. 91, 935 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 11 (1979).
- [2] R. Appel, V. Barth, Angew. Chem. 91, 497 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 469 (1979).
- [3] Die nach der Koaleszenzmethode bestimmte Aktivierungsenergie liegt mit ca. 10 kcal/mol deutlich unter der für andere (Hetero-)Cope-Umlagerungen gefundenen.
- [4] J. J. Gajewski, N. D. Conrad, J. Am. Chem. Soc. 100, 6268 (1978); zit. Lit.
- [5] Übersicht: J. B. Lambert, G. F. Jackson, D. C. Mueller, J. Am. Chem. Soc. 92, 3093 (1970).
- [6] Vgl. die Diskussion für ein Diaza-Cope-System von E. Goldschmidt, F. Vögtle, Chem. Exp. Didakt. 1, 335 (1975).
- [7] Unter Zugrundelegung dieser Parameter sind die experimentellen Spektren mit den simulierten („itercall“-Bruker) identisch.

## Tetracarbanilanilindodichrom(n): Ein Schlüssel zum Verständnis der CrCr-Vierfachbindung<sup>[\*\*]</sup>

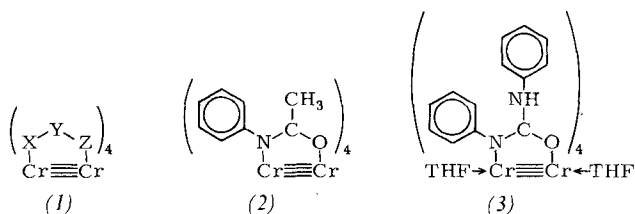
Von F. Albert Cotton, William H. Ilseley und Wolfgang Kaim<sup>[\*]</sup>

Zahlreiche Komplexe des Typs (1) sind seit der strukturellen Charakterisierung einer CrCr-Vierfachbindung in  $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ <sup>[1]</sup> hergestellt und röntgenographisch untersucht worden. Die Ergebnisse lassen eine strikte Klassifizierung der Verbindungen (1) in zwei deutlich verschiedene Gruppen zu: Komplexe mit vier  $\eta^2$ -Carboxylatoliganden,  $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$ , haben Cr–Cr-Bindungslängen von 2.283(2) bis 2.541(1) Å<sup>[2]</sup>; in  $[\text{Cr}_2(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$  ist der Metall-Metall-Abstand mit 2.214(1) Å<sup>[2c]</sup> etwas kürzer. Sämtliche Verbindungen dieser Art enthalten stark koordinierte axiale Ligan-

[\*] Prof. Dr. F. A. Cotton, Dr. W. H. Ilseley, Dr. W. Kaim  
Department of Chemistry, Texas A & M University  
College Station, Texas 77843 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation unterstützt. – W. K. dankt dem Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für ein Liebig-Stipendium.

den oder zeigen eine Kettenstruktur mit kurzen *intermolekularen* Cr—O-Abständen<sup>[2]</sup>. – Alle anderen Komplexe der allgemeinen Struktur (1) weisen „superkurze“ (<1.90 Å) CrCr-Bindungen auf, der Brückenligandentyp variiert von Aren-<sup>[3]</sup> über Heteroarene-<sup>[4]</sup> bis zu Ylid-<sup>[5]</sup> und Carboxamid-Anionen<sup>[6]</sup>. Diese Moleküle zeigen keinerlei axiale Koordination.



Der kurze Abstand Cr<sup>4+</sup>—Cr von 1.873(4) Å in Tetraacetanilidodichrom (2)<sup>[6]</sup> ließ vermuten, daß *allein* die An- oder Abwesenheit axialer Liganden maßgeblich für die enorme Variabilität der CrCr-Bindungslänge in Cr<sub>2</sub><sup>4+</sup>-Komplexen sein könnte<sup>[6]</sup>. Zur Klärung dieses Problems haben wir unsere Untersuchungen an Verbindungen mit Carboxylat-ähnlichen Liganden fortgesetzt.

Im folgenden berichten wir über die Synthese und Röntgen-Strukturanalyse von Tetracarbanililodichrom(II), das sich bei der Reaktion von Carbanililolithium mit Dichromtetraacetat in Tetrahydrofuran (THF) bildet. Kristalle wurden durch Diffusion (THF/*n*-Hexan) erhalten. Abbildung 1 zeigt die molekulare Struktur der Cr<sub>2</sub>[PhNC(NHPh)O]<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>-Einheit (3)<sup>[7]</sup>.

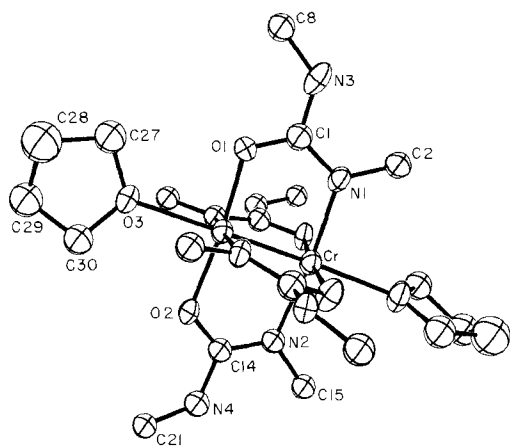


Abb. 1. Struktur von Cr<sub>2</sub>[PhNC(NHPh)O]<sub>4</sub>·2THF (3) im Kristall. Von den acht Phenylgruppen ist jeweils nur ein Kohlenstoffatom eingezeichnet.

Der wesentliche Unterschied zwischen (3) und der sonst sehr ähnlichen Verbindung (2) besteht im Einfluß von zwei relativ fest gebundenen THF-Molekülen in den axialen Positionen von (3); der Cr—O(THF)-Abstand beträgt 2.350(5) Å.

Dieser Beitrag von koordinierten Lösungsmittelmolekülen verlängert den Cr<sup>4+</sup>—Cr-Abstand um 0.37 Å, von 1.873(4) Å in (2) auf 2.246(2) Å in (3).

Weitere wichtige Bindungslängen und -winkel sind: Cr—O 1.993(6), Cr—N 2.093(7) Å; Cr—Cr—O(THF) 178.2(2), Cr—Cr—O 93.8(2), Cr—Cr—N 86.5(2)°. Ein Vergleich mit (2)<sup>[6]</sup> macht die schwächere Bindung zu den Brückenliganden in (3) deutlich.

Die enorme Verlängerung der CrCr-Vierfachbindung in (3) gegenüber (2) bei sonst sehr ähnlichem Ligandentyp bestätigt die Vermutung, daß axiale Koordination wesentlich die Länge (und Stärke) der Cr—Cr-Bindung bestimmt oder zumindest bestimmen kann; der im Vergleich zu typischen

Carboxylaten (*d*<sub>CrCr</sub> ≈ 2.35 Å)<sup>[2]</sup> immer noch etwas kürzere Abstand ist vermutlich auf die größere Basizität des Carboxanilid-Anions zurückzuführen. Weitere experimentelle sowie theoretische Studien<sup>[8]</sup> sind erforderlich, um die Effekte von axialen und brückenbildenden Liganden gegeneinander abzugrenzen und so den Mechanismus der Variabilität der Chrom-Chrom-Vierfachbindung zu verstehen.

Eingegangen am 13. August 1979 [Z 324]

- [1] F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade, J. R. Pipal, D. A. Ucko, J. Am. Chem. Soc. 92, 2926 (1970); Acta Crystallogr. B 27, 1664 (1971). Der formal ähnliche Tetraäthyl-Komplex besitzt eine andersartige Struktur: G. Albrecht, D. Stock, Z. Chem. 7, 321 (1967); T. Aoki et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 545 (1969).
- [2] a) F. A. Cotton, M. W. Extine, G. W. Rice, Inorg. Chem. 17, 176 (1978); b) F. A. Cotton, G. W. Rice, ibid. 17, 688 (1978); c) ibid. 17, 2004 (1978).
- [3] F. A. Cotton, S. Koch, M. Millar, J. Am. Chem. Soc. 99, 7372 (1977).
- [4] F. A. Cotton, P. E. Fanwick, R. H. Niswander, J. C. Sekutowski, J. Am. Chem. Soc. 100, 4725 (1978).
- [5] F. A. Cotton, B. E. Hanson, G. W. Rice, Angew. Chem. 90, 1015 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 953 (1978).
- [6] A. Bino, F. A. Cotton, W. Kaim, J. Am. Chem. Soc. 101, 2506 (1979).
- [7] Die rotbraunen Kristalle haben die Zusammensetzung Cr<sub>2</sub>[PhNC(NHPh)O]<sub>4</sub>·2THF·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, die *n*-Hexan-Moleküle besetzen freie Plätze im Kristallgitter. Raumgruppe Pccn; *a* = 24.813(5), *b* = 13.408(3), *c* = 18.631(3) Å, *Z* = 4, 1811 Strukturformeln mit *I* > 3σ(*I*), Verfeinerung bis *R*<sub>1</sub> = 0.0828 und *R*<sub>2</sub> = 0.1040.
- [8] Vgl. M. Benard, A. Veillard, Nouv. J. Chim. 1, 97 (1977); F. A. Cotton, G. G. Stanley, Inorg. Chem. 16, 2668 (1977); M. Benard, J. Am. Chem. Soc. 100, 2354 (1978).

## Metallierte 2-Alkynyl- und 1,2-Alkadienyl-2-tetrahydropyranyl-ether: vielseitige Bausteine für Furan-Synthesen<sup>[\*\*]</sup>

Von Manfred Stähle und Manfred Schlosser<sup>[\*]</sup>

*tert*-Butyllithium metalliert Lithium-4-(2-tetrahydropyran-nyloxy)-2-butanolat (1) quantitativ zur Allenyl-lithium-Verbindung (2). Nebenreaktionen kommen nicht zum Zuge: weder der grundsätzlich mögliche<sup>[1]</sup> Wasserstoff/Metall-Austausch an der Alkoholat-Gruppe, noch die ebenfalls bekannte Anlagerung<sup>[2]</sup> des Organometalls an die Dreifachbindung werden beobachtet. Der rasche und einsinnige Reaktionsablauf unterstreicht erneut den aktivierenden Einfluß einer Acetal-Gruppe<sup>[3,4]</sup>. Methanol protoniert (2) zum 4-(2-Tetrahydropyran-nyloxy)-2,3-butadienolat ((3): R = H); Einwirkung von Hexyliodid oder Benzylchlorid liefert die 2-alkylierten Derivate ((3): R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Neuerliche Behandlung mit *tert*-Butyllithium führt wiederum zu Allenyl-lithium-Verbindungen (4), die mit Alkylhalogeniden zu 4-alkylierten 4-(2-Tetrahydropyran-nyloxy)-2,3-butadienolaten ((5):

R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; R' = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>3</sub>) reagieren. Die Allenyl-ether (3) und (5) lassen sich mit verdünnter Säure hydrolysieren und – vermutlich über die Zwischenstufe eines 2-(2-Tetrahydropyran-nyloxy)-2,5-dihydrofurans (6) – zu mono- bzw. dialkylierten Furanen ((7a): R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R' = H, 67%; (7b): R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = H, 39%; (7c): R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, 55%; (7d): R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R' = CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>3</sub>, 15%) cyclisieren. Wenn gewünscht, können die Alkoholate (3) und (5) neutralisiert und die Alkohole, obgleich wenig beständig, isoliert werden. Es ist jedoch günstiger, die gesamte vielstufige Reaktionsfolge, einschließlich der Herstellung von (1) aus 2-Propinyl(2-tetrahydropyran-nyl)ether, Butyllithium und Formaldehyd, im Eintopfverfahren abzuwickeln.

[\*] Prof. Dr. M. Schlosser, Chem. techn. M. Stähle  
Institut de Chimie Organique de l'Université  
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekte 2.693.076 und 2.128.078).