

Tabelle 1. Einfluß der Substituentenvariation an 2-Methylpropen ( $R=CH_3$ ) auf die Aktivierungsenthalpien [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] und Aktivierungsentropien [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ] der Cycloadditionen mit  $\text{CBr}_2$  und  $\text{CCl}_2$ .

Alken	$\text{CBr}_2$		$\text{CCl}_2$	
	$\Delta\Delta H^\ddagger$	$\Delta\Delta S^\ddagger$	$\Delta\Delta H^\ddagger$	$\Delta\Delta S^\ddagger$
$\text{CH}_3\text{CR}=\text{CH}_2$	$\approx 0.0$	$\approx 0.0$	$\approx 0.0$	$\approx 0.0$
$\text{CH}_3\text{OCR}=\text{CH}_2$	2.5	17	2.0	16
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CR}=\text{CH}_2$	3.4	14	2.6	13
$\text{CH}_3\text{CR}=\text{CHCH}_3$	5.8	26	0.3	11
$\text{CH}_3\text{CR}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	10	47	1.2	22
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CR}=\text{CH}_2$	0.0	-0.4	0.0	-1.0
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CR}=\text{CH}_2$	0.2	-9.2	3.3	-0.5

Aktivierungsenthalpie  $\Delta H_2^\ddagger$  des nucleophilen Reaktionsschrittes zusammen:

$$\Delta H_{\text{exp}}^\ddagger = \Delta H^\circ + \Delta H_2^\ddagger$$

Methyl- und Methoxy-Substituenten heben die Energie der  $\pi^*$ -Orbitale an, wodurch der  $\sigma/\pi^*$ -Abstand zunimmt und somit auch die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H_2^\ddagger$ . Augenscheinlich ist dieser Effekt für Cycloadditionen von  $\text{CCl}_2$  und  $\text{CBr}_2$  bedeutsamer als der Substituenteneinfluß auf das Gleichgewicht  $1+2 \rightleftharpoons 3$ .

Die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Methyl-, Methoxy- oder Phenylgruppen<sup>[3]</sup> am Alken wird also ausschließlich über eine Zunahme der Aktivierungsentropien bewirkt<sup>[4]</sup>.

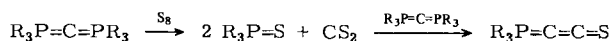
Eingegangen am 21. Oktober 1981 [Z 63]

- [1] B. Zurawski, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2654; N. G. Rondan, K. N. Houk, R. A. Moss, *ibid.* **102** (1980) 1770; W. W. Schoeller, U. H. Brinker, *Z. Naturforsch. B* **35** (1980) 475.  
 [2] Vereinzelt wurden Zwischenstufen bei Cycloadditionen von Singulett-Carbenen postuliert: R. W. Hoffmann, W. Lilienblum, B. Dittrich, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3395; B. Giese, W. B. Lee, *ibid.* **114** (1981) 3306; N. C. Yang, T. A. Marolewski, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5644; J. J. Zutancic, P. B. Grasse, G. B. Schuster, *ibid.* **103** (1981) 2423; N. J. Turro, persönliche Mitteilung.  
 [3] R. A. Moss in M. Jones, R. A. Moss: *Carbenes*, Bd. 1, S. 153, Wiley, New York 1973.  
 [4] P. S. Skell, M. S. Cholod, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 7131.

## Synthese, Struktur und Reaktionen der Primäraddukte aus Schwefel oder Selen und Hexaphenylcarbodiphosphoran\*\*

Von Hubert Schmidbaur\*, Christian E. Zybill und Dietmar Neugebauer

Doppel-Ylide vom Typ der Carbodiphosphorane<sup>[3]</sup> ergeben bei der Umsetzung mit Schwefel als Folgeprodukte präparativ vielseitig nützliche Phosphacumulenylide<sup>[4]</sup>:

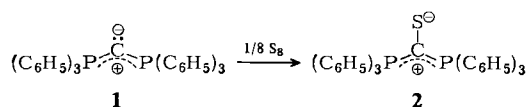


Unter besonders schonenden Reaktionsbedingungen konnten wir nun am Beispiel des Hexaphenylcarbodiphosphorans **1** zeigen, daß diese Umsetzung über ein isolierbares Primäraddukt **2** verläuft, in dem das carbanionische Zentrum des Ylids als Donor ein Schwefelatom bindet.

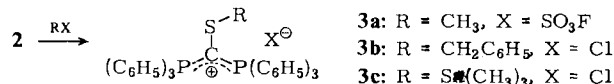
[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, C. E. Zybill, Dr. D. Neugebauer  
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

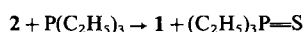
**2** entsteht aus den Komponenten in Tetrahydrofuran bei  $-50^\circ\text{C}$  in fast quantitativer Ausbeute als roter Feststoff,



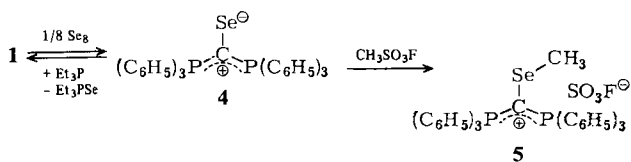
der sich bei Raumtemperatur zersetzt. Aufgrund der stark nucleophilen Thiolat-Funktion reagiert **2** mit Methylfluorsulfonat, Benzylchlorid oder Chlortrimethylstannan zu den farblosen Salzen **3a-c**.



Mit Triethylphosphan kann **2** bei  $-15^\circ\text{C}$  wieder zu **1** entschwefelt werden:



Analog zur Bildung von **2** läuft die Selen-Addition an das Ylid **1** noch bei  $-15^\circ\text{C}$  quantitativ ab und ergibt ein bei Raumtemperatur stabiles, rotes Produkt **4**, dessen Struktur durch Röntgenbeugung an Einkristallen bestimmt werden konnte (Fig. 1).



Das  $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ -Gerüst von **1** verändert sich bei der Anlagerung des Se-Atoms nur wenig: Die  $\text{P}=\text{C}$ -Abstände (je nach Modifikation zwischen 162.9(5) und 163.8(5) pm)<sup>[5]</sup> werden auf 169.4(12) und 170.2(12) pm verlängert, also bleibt der Mehrfachbindungscharakter erhalten. Der PCP-Winkel (130.1(6), 131.7(3) oder 143.8(6)° in **1**)<sup>[5]</sup> beträgt 135.9(7)° in **4**.

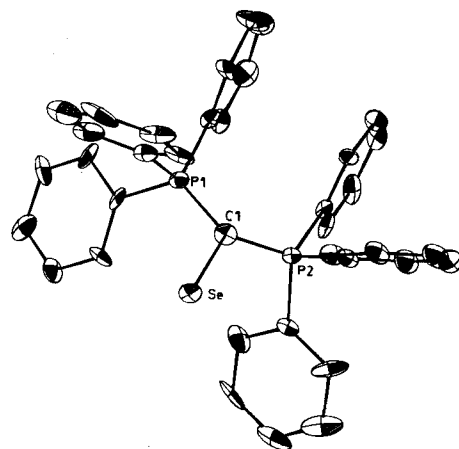


Fig. 1. Molekülstruktur des Selen-Addukts **4** im Kristall.

Der C—Se-Abstand (199.0(11) pm) kennzeichnet eine lockere Bindung des Selen<sup>[6]</sup>; dennoch ist das Ylid-Kohlenstoffatom planar konfiguriert (Winkelsumme  $360^\circ$ ).

Diese Befunde machen erneut deutlich, daß bei Carbodiphosphoranen die Elektronenverteilung und Struktur<sup>[5,7]</sup> am besten wie in Formel 1 ausgedrückt wird.

Die Selen-Addition kann mit  $P(C_2H_5)_3$  ebenfalls rückgängig gemacht werden. Methylierung von 4 mit  $CH_3SO_3F$  ergibt 5.

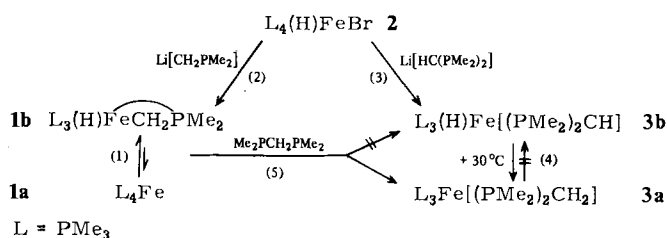
Eingegangen am 4. Januar 1982 [Z 65]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 590–605

- [3] H. Schmidbaur, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 27 (1979) 620.  
[4] H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 89 (1977) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 349; *ACS Symp. Ser.* 171 (1981) 25.  
[5] A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 617; G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska, J. C. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8001.  
[6] C. Matz, R. Mattes, *Z. Naturforsch. B* 33 (1981) 461.  
[7] U. Schubert, C. Kappenstein, B. Milewski-Mahrla, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3070; E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, O. Gasser, H. Schmidbaur, *ibid.* 110 (1977) 3508; H. Schmidbaur, G. Haßberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kappenstein, A. Frank, *Angew. Chem.* 91 (1979) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 408; H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla, U. Schubert, *ibid.* 92 (1980) 557 bzw. 19 (1980) 555.

## Ein Pentakis(phosphan)eisen(0)-Komplex durch reduktive Eliminierung\*\*

Von Hans Heinz Karsch\*

Frühere Untersuchungen<sup>[1a,c]</sup> zur Komplexbildung im System Trimethylphosphan-Eisen(0) ergaben, daß eine spontane C—H-Spaltung zu einem Gleichgewicht (1) der  $Fe^0$ - bzw.  $Fe^{II}$ -Komplexe 1a und 1b führt. Diese Reaktion verläuft zumindest in Gegenwart von überschüssigem Phosphan intramolekular<sup>[1a]</sup>. Das Gleichgewicht (1) begünstigt in Lösung weitgehend 1b, im festen Zustand liegt nur 1b vor. Wir fanden jetzt, daß sich 1 auch nach Weg (2), aus dem  $Fe^{II}$ -Komplex 2<sup>[1b]</sup>, herstellen läßt.



Analog kann  $[(D_3C)_3P]_4Fe(D)I$  2<sup>[2a]</sup> bei  $-30^\circ C$  in  $Et_2O$  zu  $[(D_3C)_3P]_4(D)FeCH_2PMe_2$  1' umgesetzt werden. Dessen IR-Spektrum (Nujol-Lösung,  $20^\circ C$ ) weist zunächst nur eine  $\nu(Fe—D)$ -, nach ca. 30 min aber auch eine  $\nu(Fe—H)$ -Bande<sup>[1a]</sup> mit rasch zunehmender Intensität infolge Austausches entsprechend Gl. (1) auf. Somit wird erstmals ein solches „Cyclometallierungsgleichgewicht“ als intramolekularer Prozeß bewiesen.

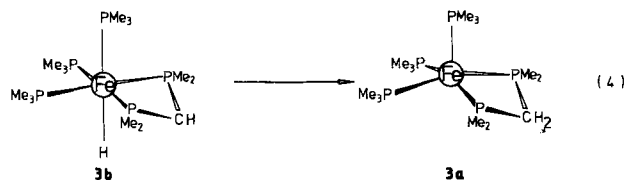
Darüber hinaus eignet sich 1 in Kombination mit  $Me_2PCH_2PMe_2$  als ideales Modellsystem, um verschiedene Einflüsse auf derartige Cyclometallierungsreaktionen zu untersuchen.

Mit Lithium-bis(dimethylphosphino)methanid reagiert 2 nach Weg (3) zum Pentakis(phosphan)eisen(II)-Komplex 3b<sup>[2b]</sup>, der im Gegensatz zu 1b instabil ist; er lagert sich (rasch beim Erwärmen) irreversibel in 3a<sup>[2c]</sup> um. Eine

solche reduktive Eliminierung mit dem zusätzlichen Merkmal, daß ein nicht direkt an das Metall gebundenes Atom (d. h. der Methanidkohlenstoff) den austretenden Liganden übernimmt, ist bisher nicht bekannt. Die umgekehrte Reaktion, nämlich die Metallierung von komplexiertem Methylenbis(diorganophosphan), kennt man hingegen gut<sup>[3]</sup>. Anders als bei 1 ist bei 3 der  $Fe^0$ -Komplex bevorzugt (dessen Anteil aber auch im Falle von 1 bei Temperaturerhöhung zunimmt). Da nach



$PMe_3$  weniger acid als  $Me_2PCH_2PMe_2$  ist, wird deutlich, daß nicht der acide Charakter (Stabilität des Anions) für eine C—H-Spaltung entscheidend ist, sondern der – z. B. bei 1a (vgl. [3]) – koordinativ ungesättigte Charakter.  $Me_2PCH_2PMe_2$  hat einen geringeren Raumbedarf als zwei  $PMe_3$ -Liganden und ist deshalb für die koordinative Ab-sättigung wirksamer (elektronische Einflüsse sind nach IR-Studien an entsprechenden Komplexen  $L_2Cr(CO)_4$  nicht ausschlaggebend). Die bisher einzigen Pentakis(organophosphan)eisen(0)-Komplexe haben zwei (ebenfalls sterisch günstige)  $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$ -Liganden<sup>[4]</sup>. Also ist 3a, das auch nach Weg (5) zugänglich ist, der erste derartige Komplex mit drei einzähnigen Organophosphanliganden. Der in Lösung ( $-90^\circ C$ ) fluktuierende Komplex hat



im Kristall quadratisch-pyramidale Struktur<sup>[5]</sup>, was ihn ebenfalls im Vergleich zu anderen  $P_5Fe^0$ -Komplexen<sup>[1a,c]</sup> auszeichnet und möglicherweise die Umlagerung (4) erleichtert.

Eingegangen am 10. August 1981 [Z 66a]

- [1] a) H. H. Karsch, H.-F. Klein, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2200; b) H. H. Karsch, *ibid.* 110 (1977) 2222; c) T. V. Harris, J. W. Rathke, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6966.  
[2] a) Aus  $[(D_3C)_3P]_4Fe$  und  $DCI/Nal$  in Tetrahydrofuran (vgl. [1a,b]): dunkelrote Kristalle,  $\nu(Fe—D)$  1291  $cm^{-1}$ ; – b) gelbe Kristalle, Zers.  $> 65^\circ C$ ,  $\nu(Fe—H)$  1845  $cm^{-1}$ ,  $^1H-NMR$  ( $C_6D_6$ ,  $20^\circ C$ ):  $\delta FeH = -12.4$  d x quin [ $\nu(P_4FeH) = 59$ ,  $^1J(P_4FeH) = 26$  Hz]; – c) dunkelrote Kristalle, Zers.  $> 83^\circ C$ ,  $^1H-NMR$  ( $C_6D_6$ ,  $20^\circ C$ ):  $\delta PCH_3 = +1.25$  „t“ ( $N = 7.8$ ) und 1.19 „m“ ( $N = 5.0$ ),  $\delta PCH_2 = +2.68$  t x q (11.7 und 1.0),  $^{31}P\{^1H\}-NMR$ :  $\delta P = -22.20$  q, +13.32 t (18.3 Hz).  
[3] H. H. Karsch, *Angew. Chem.* 94 (1982) 322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 4, zit. Lit.  
[4] C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1742.  
[5] Den Zellparametern (tetragonal, Laue-Gruppe 4,  $a = b = 796$ ,  $c = 920$  pm,  $Z = 1$ , keine systematischen Auslöschungen) ist zu entnehmen, daß das Fe-Atom auf einer vierzähligen Drehachse lokalisiert ist; dies setzt eine Fehlordnung der Liganden voraus: U. Schubert, persönliche Mitteilung.

## Ringverengung 6 $\rightarrow$ 5/3 durch oxidative Addition zu einem Ferrabicyclus mit neuartigen Strukturelementen\*\*

Von Hans Heinz Karsch\* und Dietmar Neugebauer

Cyclometallierungsreaktionen mit Ringverengungen des Typs (1) sind unseres Wissens bisher nicht bekannt.

[\*] Dr. H. H. Karsch  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[\*] Dr. H. H. Karsch, Dr. D. Neugebauer  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.