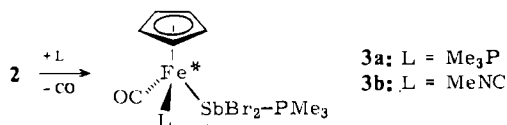


Ein einfacher CO/Me<sub>3</sub>P-Austausch am Metall erfolgt erst in Gegenwart eines großen Überschusses an Phosphan und bei erhöhter Reaktionstemperatur (60 °C), ohne daß der Sb-gebundene Donor eliminiert wird. Der entsprechende Austausch mit MeNC gelingt bereits ab 40 °C:



Die neuen Komplexe 2, 3a und 3b sind als Addukte von Trimethylphosphan und der Lewis-Säure Cp(CO)(L)Fe—SbBr<sub>2</sub> zu beschreiben. Die Koordination von Me<sub>3</sub>P am Antimon wird durch die Hochfeldlage der <sup>31</sup>P-Resonanz bestätigt [ $\delta = -42.3$  (2),  $-53.1$  (3a),  $-43.2$  (3b)] und durch die niederfrequente Verschiebung der  $\nu_{\text{CO}}$ - bzw.  $\nu_{\text{CO}}$ -Bande von 1 um 20 bzw. 60 cm<sup>-1</sup>[3].

Im Gegensatz zur „metallfreien“ Lewis-Säure SbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br)<sup>[7, 10]</sup> bilden die Metall-stibane aber keine Komplexe mit mehr als einem neutralen Donor<sup>[7]</sup>, auch sind ihre Monoaddukte thermisch weniger stabil. Dies gilt besonders für 2, das bereits beim Erhitzen in Tetrahydrofuran das Phosphan wieder völlig abgibt.

3a, das wie 2 und 3b dem Verbindungstyp X<sub>3</sub>Sb(L)L' (L = Ligand, L' = freies Elektronenpaar) zuzuordnen ist, hat die in Fig. 1 dargestellte Molekülstruktur mit angenähert pseudo-trigonal-bipyramidaler Koordination des Sb-Atoms. In Übereinstimmung mit der Elektronegativitätsregel besetzen die beiden Br-Atome die axialen, das nichtbindende Elektronenpaar, die Übergangsmetall-Einheit sowie Trimethylphosphan die äquatorialen Positionen.

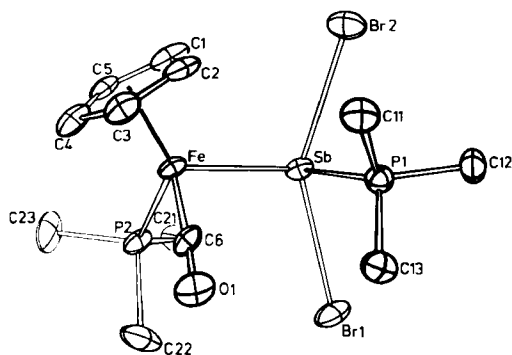


Fig. 1. Struktur von 3a im Kristall. Wichtigste Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sb—Fe 2.551(2), Sb—P(1) 2.596(4), Sb—Br(1) 2.807(2), Sb—Br(2) 2.903(2), Br—Sb—Br 149.1(1), Fe—Sb—P(1) 104.6(1), Fe—Sb—Br(1) 103.8(1), Fe—Sb—Br(2) 103.9(1), Br(1)—Sb—P(1) 82.8(1), Br(2)—Sb—P(1) 77.3(1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50303, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die beträchtliche Verengung des Winkels Br(1)—Sb—Br(2) auf 149.1° wird vor allem durch den großen Raumbedarf des des Bromatomen am nächsten kommenden Cyclopentadienyl- und Trimethylphosphanliganden bewirkt. Trotz dieses starken sterischen Einflusses der Übergangsmetall-Einheit auf den SbBr<sub>2</sub>PMe<sub>3</sub>-Teil des Moleküls wird der Winkel Fe—Sb—P(1) gegenüber dem Idealwert von 120° auf 104° verkleinert, was die äquatoriale Position des freien Elektronenpaars, das bekanntlich den höchsten Raumbedarf hat, anzeigt.

Besonders hervorzuheben sind der Sb—P-Einfachbindungscharakter [Bindungslänge 2.596 Å, Summe der Kova-

lenzradien 2.46 Å] sowie die Sb—Br-Bindungslängen, die mit 2.807 bzw. 2.903 Å selbst bei Berücksichtigung der üblichen Bindungsverlängerung zu axialen Liganden in TBP-Strukturen ungewöhnlich groß sind. Ursache dafür könnte die vorzugsweise Übernahme der von den beiden elektronenreichen Liganden Cp(CO)(Me<sub>3</sub>P)Fe und Me<sub>3</sub>P am Sb-Atom erzeugten hohen Ladungsdichte durch die Halogenatome sein.

Mit den Trimethylphosphan-Addukten 2, 3a und 3b ist erstmals der Beweis erbracht, daß trivalente 5B-Elementverbindungen mit  $\sigma$ -gebundenem Übergangsmetall-Liganden nicht nur ausgezeichnete Donoren sind, sondern auch als Acceptoren fungieren können.

Eingegangen am 16. August 1982 [Z 133]

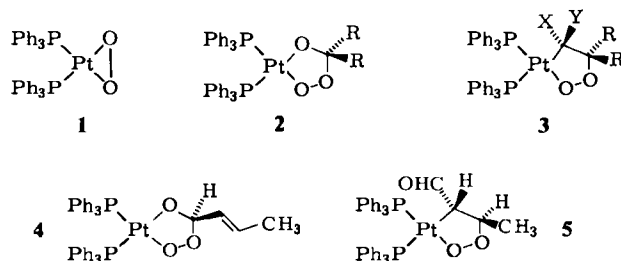
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in: *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 47–56

- [1] Vorgetragen auf der Chemiedozententagung 1982 Kaiserslautern. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Hoechst AG, Werk Knapsack, danken wir für eine Chemikalienspende. – Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane, 32. Mitteilung. – 31. Mitteilung: W. Malisch, H. A. Kaul, E. Groß, U. Thewalt, *Angew. Chem.* 94 (1982) 554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 549; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1281.
- [2] H. A. Kaul, D. Greißinger, M. Luksza, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) C29.
- [3] P. Panster, W. Malisch, *Chem. Ber.* 109 (1976) 692.
- [4] Auch Cp(CO)<sub>3</sub>Mo—SbBr<sub>2</sub>, dessen CO-Liganden leichter austauschbar sind, ergibt mit Me<sub>3</sub>P unter diesen Bedingungen ausschließlich ein Addukt Cp(CO)<sub>3</sub>Mo—SbBr<sub>2</sub>—PMe<sub>3</sub>, Fp = 124 °C,  $\delta(^{31}\text{P}) = 4.33$ .
- [7] R. R. Holmes, E. F. Bertaut, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 2980, 2983.
- [10] E. Hough, D. G. Nicholson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 2083.

## Kinetische und thermodynamische Kontrolle der Reaktion von (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtO<sub>2</sub> mit (E)-2-Butenal

Von Michael J. Broadhurst, John M. Brown\* und Robert A. John

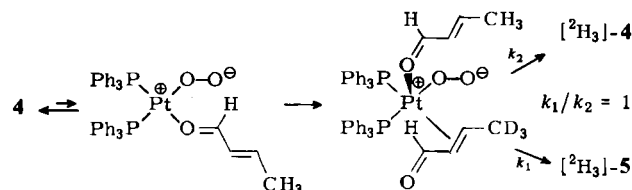
(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtO<sub>2</sub> 1 reagiert mit Aldehyden und Ketonen zu stabilen Addukten 2<sup>[2]</sup>. In einigen wenigen Fällen entstehen in formal als Michael-Addition des geöffneten Platinoxid-peroxids zu betrachtenden Umsetzungen aus elektrophilen Olefinen und 1 die analogen Cycloaddukte 3<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier darüber, daß bei der Umsetzung von (E)-2-Butenal mit 1 nacheinander beide Reaktionstypen durchlaufen werden.



1 reagiert mit (E)-2-Butenal im Überschuß in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur in wenigen Stunden zum Addukt 4, das sich isolieren und reinigen läßt (Fp = 130 °C, Zers.). Nach erneutem Auflösen von 4 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Gegenwart von (E)-2-Butenal im Überschuß entsteht nach einigen Tagen bei 35 °C in quantitativer Ausbeute das Isomer 5

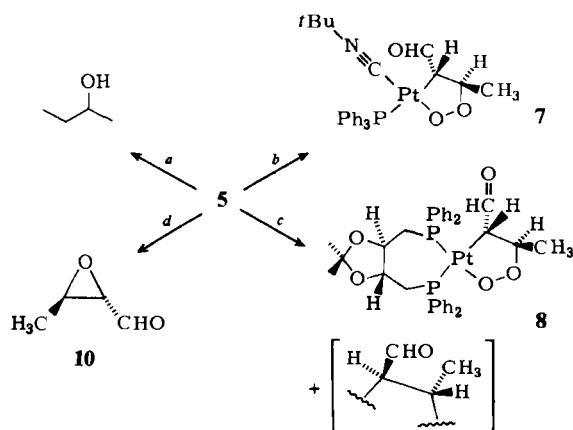
[\*] Dr. J. M. Brown, Dr. R. A. John  
Dyson Perrins Laboratory  
South Parks Road, Oxford OX1 3QY (England)  
Dr. M. J. Broadhurst  
Roche Products P.L.C.  
Welwyn Garden City, Herts AL7 3AY (England)

(Fp = 145 °C, Zers.). Zur Klärung des Mechanismus dieser Umwandlung wurde  $[4\text{-}^2\text{H}_3]\text{-}(E)\text{-2-Butenal}$ <sup>[8]</sup> als Edukt verwendet, und der Reaktionsverlauf wurde  $^1\text{H}$ - oder  $^2\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Mit dem Ausmaß der Deuterierung der verschiedenen Zwischenstufen ist nur ein Mechanismus vereinbar, bei dem der Aldehyd im Primäraddukt vom deuterierten Aldehyd verdrängt wird, ohne daß sich noch einmal der Ausgangskomplex **1** bildet; den von uns bevorzugten Mechanismus zeigt Schema 1.



Schema 1. Mechanismus der Umwandlung von **4** in  $[^2\text{H}_3]\text{-4}$  und  $[^2\text{H}_3]\text{-5}$ .

Im Produkt **5** kann ein  $\text{PPh}_3$ -Ligand durch  $t\text{BuNC}$  mit hoher Regioselektivität ausgetauscht werden, beide  $\text{PPh}_3$ -Liganden lassen sich durch chelatisierende Bisphosphane wie DIOP ersetzen (Schema 2). Mit  $\text{NaBH}_4$  wird **5** zu 2-Butanol als einzigem organischen Produkt reduziert; **4** ergibt unter ähnlichen Bedingungen  $(E)\text{-2-Buten-1-ol}$ . Die Umsetzung von **5** mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ergibt in über 90% Ausbeute das Oxiran **10** (93% Stereoselektivität) und  $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ . Der Reaktionsverlauf wird auch von einem fünffachen Überschuß  $\text{PPh}_3$  (Abfänger für peroxidische Spezies) nicht verändert; daraus ist abzuleiten, daß die Reaktion in der Koordinationssphäre stattfindet; eine Freisetzung von  $(E)\text{-2-Butenal}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[10]</sup> mit nachfolgender Epoxidierung ist auszuschließen. Die Reaktionssequenz, formal eine stöchiometrische Epoxidierung mit molekularem Sauerstoff<sup>[11]</sup>, ist für Katalysestudien von Bedeutung.



Schema 2. Reaktionen von **5**. a:  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; b:  $t\text{BuNC}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; c:  $P,P'$ -[2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-bis(methylen)]bis(diphenylphosphan) (DIOP),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; d:  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Eingegangen am 18. August 1982 [Z 134]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1-9

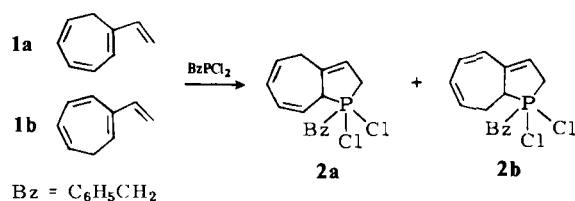
- [2] Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5832; R. Ugo, G. M. Zanderighi, A. Fusi, D. Carreri, *ibid.* 102 (1980) 3745.  
[4] R. A. Sheldon, J. A. Van Doorn, *J. Organomet. Chem.* 94 (1975) 115.  
[8] Nach einer Vorschrift für die Synthese von 4-Hydroxy-2-hexenal über 1,3-Bis(methylthio)allyllithium (B. W. Erickson, *Org. Synth.* 54 (1974) 19); wir verwendeten  $[^2\text{H}_3]\text{Methylmethansulfonat}$  als Elektrophil.  
[10] A. Sen, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8337; G. Wilke, H. Schott, P. Heimbach, *Angew. Chem.* 79 (1967) 62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 92.  
[11] Siehe A. Heumann, F. Chauvet, B. Waegell, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2767.

## 2-Benzyl-1-phosphaazulen

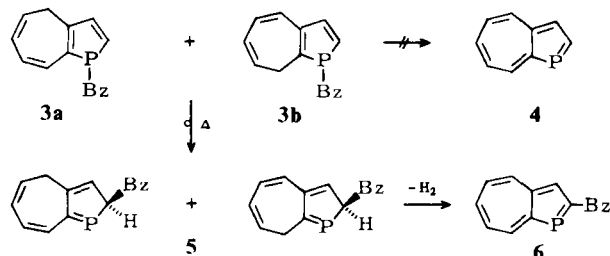
Von Gottfried Märkl\* und Ernst Seidl

Im Gegensatz zu den Azaazulen waren Azulene, in denen eine Methingruppe durch dreibindigen Phosphor der Koordinationszahl 2 ersetzt ist – Phosphaazulene – nicht bekannt.

Wir berichten über die Synthese des ersten Mitglieds dieser neuen Verbindungsklasse. Das nach Dran et al.<sup>[3]</sup> hergestellte Gemisch von 1-Vinyl- und 2-Vinyl-1,3,5-cycloheptatrien in Gegenwart von Cu-Stearat durch McCormack-Cyclisierung<sup>[4]</sup> (Reaktionszeit etwa 4 Wochen) die isomeren 1-Benzyl-1,1-dichlortetrahydro-1 $\lambda^5$ -phosphaazulene **2a/2b**, die sich aus der Lösung der Edukte in Petrolether ( $K_p = 50\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ ) zunächst schmierig, dann farblos kristallin abscheiden.



Die Benzyldichlorphosphorane **2** können zu den Phosphanoxiden hydrolysiert werden; durch direkte Dehydrochlorierung von **2** mit  $\alpha$ -Picolin in Dichlormethan/Petrolether<sup>[5]</sup> erhält man die 1-Benzyl-dihydro-1-phosphaazulene **3a** und **3b** ( $K_p \approx 125\text{ }^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr).



Es war zu erwarten, daß analog den von uns beschriebenen Thermolysen von 1-Benzyl-1,2- und -1,4-dihydrophosphorinen zu  $\lambda^3$ -Phosphorinen aus **3** unter Eliminierung von Toluol 1-Phosphaazulen **4** entsteht. **3** wurde in Diphenylether oder Xylol  $\approx 20$  min auf  $300\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Chromatographie an Silicagel (Laufmittel Petrolether/Benzol) und destillative Reinigung bei  $120\text{--}125\text{ }^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr ergab ein blaugrünes Öl, bei dem es sich nach den spektroskopischen Daten überraschenderweise um 2-Benzyl-1-phosphaazulen **6** handelt.

**6** muß sich aus **3** über eine 1,5-Verschiebung des Benzylrestes zu **5** und anschließende Aromatisierung unter Eliminierung von Wasserstoff bilden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **6** treten die Signale der Ringprotonen  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^6$  und  $\text{H}^8$  bei  $\delta = 7.82$ , 8.18, 7.57 bzw. 8.79, die von  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^7$  und den Phenylprotonen bei  $\delta = 7.06\text{--}7.39$  (m) auf.

Das Massenspektrum von **6** bestätigt die Summenformel. Das Fragmentierungsschema wird durch die Eliminierung phosphorhaltiger Bruchstücke und den Zerfall zu 2-Benzyl- $\lambda^3$ -phosphorin bestimmt.

[\*] Prof. Dr. G. Märkl, E. Seidl  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg