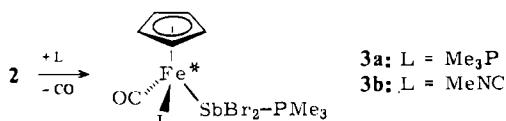


Ein einfacher CO/Me₃P-Austausch am Metall erfolgt erst in Gegenwart eines großen Überschusses an Phosphan und bei erhöhter Reaktionstemperatur (60 °C), ohne daß der Sb-gebundene Donor eliminiert wird. Der entsprechende Austausch mit MeNC gelingt bereits ab 40 °C:



Die neuen Komplexe **2**, **3a** und **3b** sind als Addukte von Trimethylphosphan und der Lewis-Säure $\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{Fe}-\text{SbBr}_2$ zu beschreiben. Die Koordination von Me_3P am Antimon wird durch die Hochfeldlage der ^{31}P -Resonanz bestätigt [$\delta = -42.3$ (**2**), -53.1 (**3a**), -43.2 (**3b**)] und durch die niederfrequente Verschiebung der $\nu_{\text{CO}_{\text{as}}}$ - bzw. ν_{CO} -Bande von 1 um 20 bzw. 60 cm^{-1} ^[3].

Im Gegensatz zur „metallfreien“ Lewis-Säure SbX_3 ($X = Cl, Br$)^[7, 10] bilden die Metall-stibane aber keine Komplexe mit mehr als einem neutralen Donor^[7], 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 $X_3Sb(L)L'$ (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 nicht-bindende Elektronenpaar, die Übergangsmetall-Einheit sowie Trimethylphosphan die äquatorialen Positionen.

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 elektro- nenenreichen Liganden $\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}$ und Me_3P am Sb- Atom erzeugten hohen Ladungsdichte durch die Halogen- atome sein.

Mit den Trimethylphosphan-Addukten 2, 3a und 3b ist erstmals der Beweis erbracht, daß trivale 5B-Elementverbindungen mit σ -gebundenem Übergangsmetall-Liganden nicht nur ausgezeichnete Donoren sind, sondern auch als Aczeptoren 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 Hoech 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. GreiBinger, M. Luksza, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) C29.
 - [3] P. Panster, W. Malisch, *Chem. Ber.* 109 (1976) 692.
 - [4] Auch $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{SbBr}_2$, dessen CO-Liganden leichter austauschbar sind, ergibt mit Me_3P unter diesen Bedingungen ausschließlich ein Addukt $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{SbBr}_2-\text{PMe}_3$, $\text{Fp} = 124^\circ\text{C}$, $\delta(^3\text{P}) = 4.33$.
 - [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 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ mit (E) -2-Butenal

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

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ **1** reagiert mit Aldehyden und Ketonen zu stabilen Addukten **2**^[2]. In einigen wenigen Fällen entstehen in formal als Michael-Addition des geöffneten Platin-peroxids zu betrachtenden Umsetzungen aus elektrophilen Olefinen und **1** die analogen Cycloaddukte **3**^[4]. Wir berichten hier darüber, daß bei der Umsetzung von (*E*)-2-Butenal mit **1** nacheinander beide Reaktionstypen durchlaufen werden.

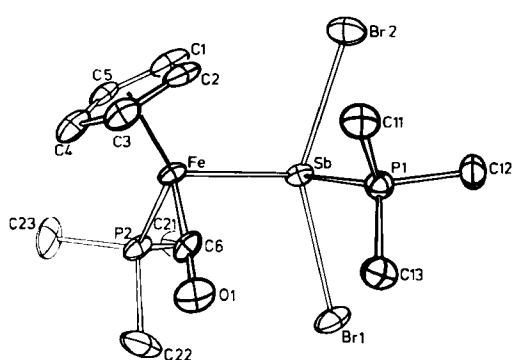
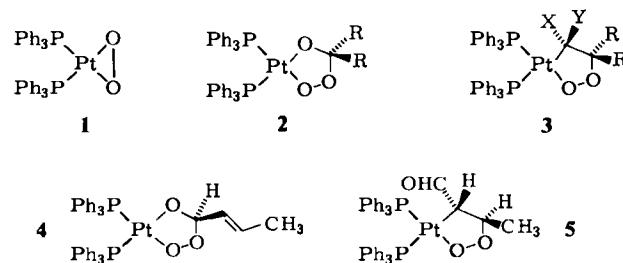


Fig. 1. Struktur von **3a** im Kristall. Wichtigste Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sb—Fe 2.551(2), Sb—P(1) 2.596(4), Sb—Br(1) 2.807(2), Sb—Br(2) 2.903(2), Br—Sb—Br 149.1(1), Fe—Sb—P(1) 104.6(1), Fe—Sb—Br(1) 103.8(1), Fe—Sb—Br(2) 103.9(1), Br(1)—Sb—P(1) 82.8(1), Br(2)—Sb—P(1) 77.3(1). Weitere Einzelheiten 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 $\text{Br}(1) - \text{Sb} - \text{Br}(2)$ auf 149.1° wird vor allem durch den großen Raumbedarf des den Bromatomen am nächsten kommenden Cyclopentadienyl- und Trimethylphosphanliganden bewirkt. Trotz dieses starken sterischen Einflusses der Übergangsmetall-Einheit auf den $\text{SbBr}_2\text{PMe}_3$ -Teil des Moleküls wird der Winkel $\text{Fe} - \text{Sb} - \text{P}(1)$ gegenüber dem Idealwert von 120° auf 104° verkleinert, was die äquatoriale Position des freien Elektronenpaares, das bekanntlich den höchsten Raumbedarf hat, anzeigen.

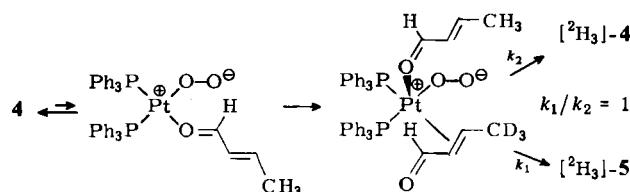
Besonders hervorzuheben sind der Sb—P-Einfachbindungscharakter [Bindungslänge 2.596 Å, Summe der Kova-



1 reagiert mit (*E*)-2-Butenal im Überschuß in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur in wenigen Stunden zum Addukt 4, das sich isolieren und reinigen läßt ($\text{Fp} = 130^\circ\text{C}$, Zers.). Nach erneutem Auflösen von 4 in CH_2Cl_2 in Gegenwart von (*E*)-2-Butenal im Überschuß entsteht nach einigen Tagen bei 35°C in quantitativer Ausbeute das Isomer 5

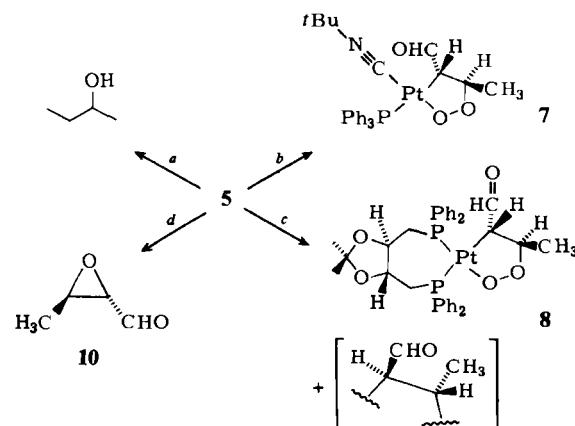
[*] Dr. J. M. Brown, Dr. R. A. John
Dyson Perrins Laboratory
South Parks Road, Oxford OX1 3QY (England)
Dr. M. J. Broadhurst
Roche Products P.L.C.
Welwyn Garden City, Herts AL7 3AY (England)

($F_p = 145^\circ C$, Zers.). Zur Klärung des Mechanismus dieser Umwandlung wurde [$4-^2H_3$]-(*E*)-2-Butenal^[8] als Edukt verwendet, und der Reaktionsverlauf wurde 1H - oder 2H -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 [$^2\text{H}_3$]-4 und [$^2\text{H}_3$]-5.

Im Produkt **5** kann ein PPh_3 -Ligand durch $t\text{BuNC}$ mit hoher Regioselektivität ausgetauscht werden, beide PPh_3 -Liganden lassen sich durch chelatisierende Bisphosphane wie DIOP ersetzen (Schema 2). Mit NaBH_4 wird **5** zu 2-Butanol als einzigm organischen Produkt reduziert; **4** ergibt unter ähnlichen Bedingungen (*E*)-2-Buten-1-ol. Die Umsetzung von **5** mit CF_3COOH in CD_2Cl_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 fünfachen Überschuß PPh_3 (Abfänger für peroxidi- sche Spezies) nicht verändert; daraus ist abzuleiten, daß die Reaktion in der Koordinationssphäre stattfindet; eine Freisetzung von (*E*)-2-Butenal und H_2O_2 ^[10] mit nachfol- gender Epoxidierung ist auszuschließen. Die Reaktionsse- quenz, formal eine stöchiometrische Epoxidierung mit mo- lekularem Sauerstoff^[11], ist für Katalysestudien von Be- deutung.



Schema 2. Reaktionen von **5**. *a*: NaBH₄, CH₃OH; *b*: *t*BuNC, CH₂Cl₂; *c*: *P,P'*-[2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-bis(methylen)]bis(diphenylphosphan) (DIOP), CH₂Cl₂; *d*: CF₃CO₂H, CD₂Cl₂ oder C₆D₆.

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

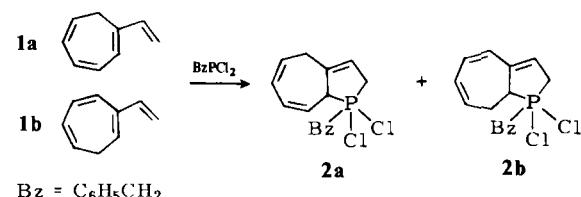
- [2] Y. Tatsumi, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5832; R. Ugo, G. M. Zanderighi, A. Fusi, D. Carreri, *ibid.* **102** (1980) 3745.
 - [4] R. A. Sheldon, J. A. Van Doorn, *J. Organomet. Chem.* **94** (1975) 115.
 - [8] Nach einer Vorschrift für die Synthese von 4-Hydroxy-2-hexenal über 1,3-Bis(methylthio)allyllithium (B. W. Erickson, *Org. Synth.* **54** (1974) 19); wir verwenden $^{2}\text{H}_3$ 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

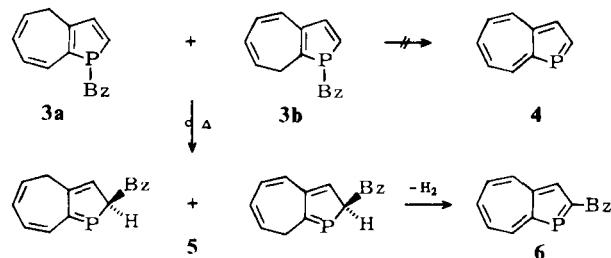
Von Gottfried Märkl* und Ernst Seidl

Im Gegensatz zu den Azaazulenen 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.^[3] hergestellte Gemisch von 1-Vinyl- und 2-Vinyl-1,3,5-cycloheptatrien **1a/1b** (40/60) bildet mit Benzylidichlorphosphan in Gegenwart von Cu-Stearat durch McCormack-Cyclisierung^[4] (Reaktionszeit etwa 4 Wochen) die isomeren 1-Benzyl-1,1-dichlortetrahydro-1λ⁵-phosphaazulene **2a/2b**, die sich aus der Lösung der Edukte in Petrolether ($K_p = 50-70^\circ\text{C}$) zunächst schmierig, dann farblos kristallin abscheiden.



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



Es war zu erwarten, daß analog den von uns beschriebenen Thermolyse von 1-Benzyl-1,2- und -1,4-dihydrophosphorinen zu λ^3 -Phosphorinen aus 3 unter Eliminierung von Toluol 1-Phosphaazulen 4 entsteht. 3 wurde in Diphenylether oder Xylool \approx 20 min auf 300 °C erhitzt. Chromatographie an Silicagel (Laufmittel Petrolether/Benzol) und destillative Reinigung bei 120–125 °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, CDCl_3) von 6 treten die Signale der Ringprotonen H^3 , H^4 , H^6 und H^8 bei $\delta = 7.82$, 8.18, 7.57 bzw. 8.79, die von H^5 , H^7 und den Phenylprotonen bei $\delta = 7.06$ –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- λ^3 -phosphorin bestimmt.

[*] Prof. Dr. G. Märkl, E. Seidl

Prof. Dr. G. Markl, E. Seidl
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg