

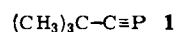
Addition eines Phospha-alkins an Metall-Metall-Mehrfachbindungen**

Von Gerd Becker, Wolfgang A. Herrmann*, Willibald Kalcher, Gangolf W. Kriechbaum, Claudia Pahl, C. Thomas Wagner und Manfred L. Ziegler

Nach den ersten Hinweisen auf PC-Mehrfachbindungen (1961) wurden durch die Synthese beständiger Phospha-alkene A und Phospha-alkine B neue Dimensionen in der Chemie der Hauptgruppenelemente erschlossen^[2a,b]. Eine

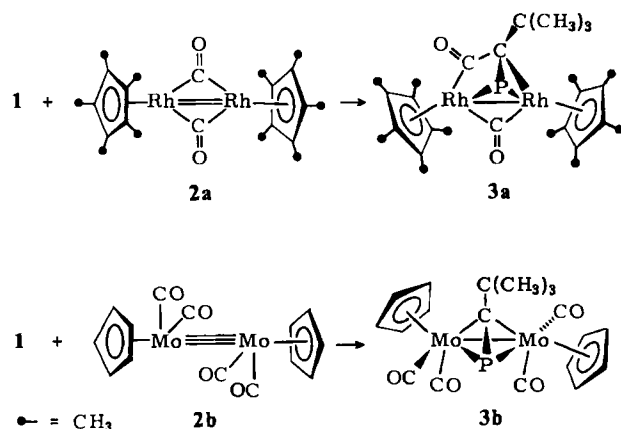


reichhaltige Komplexchemie dieser Liganden beginnt sich ebenfalls abzuzeichnen^[4c], doch fehlt es bisher an systematischen Untersuchungen. Wir haben nun insbesondere im Hinblick auf mögliche Metathese-Reaktionen das bequem zugängliche 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan 1^[6] exem-



plarisch auf sein Verhalten gegenüber Metall-Metall-Mehrfachbindungen geprüft. Der vorliegende Beitrag weist erstmals auf die enge komplexchemische Analogie zwischen Phospha-alkinen und Alkinen hin.

Das Phospha-alkin 1 addiert sich bereits unterhalb -60°C rasch und quantitativ an die Rh=Rh-Bindung in 2a und an die Mo≡Mo-Bindung in 2b. Die kristallinen, luft- und feuchtigkeitsbeständigen Produkte 3a bzw. 3b



gleichen hinsichtlich Bildungsweise und Konstitutionstyp den analogen Produkten von Alkinen^[9].

Mit der Addition von 1 an die Rh=Rh-Bindung von 2a geht eine Insertion in eine der beiden Rh-CO-Bindungen einher, wobei sich regiospezifisch das cyclische Strukturelement von 3a bildet. Wie sein Phenylacetylen-Analogon (vgl. ^[9]) ist 3a ein starres Molekül (¹³C-NMR-Nachweis).

Der Molybdän-Komplex 3b (Fig. 1) weist ein metallorganisches Tetraeder-Gerüst auf; der an die Mo≡Mo-Bindung addierte CP-Baustein befindet sich senkrecht

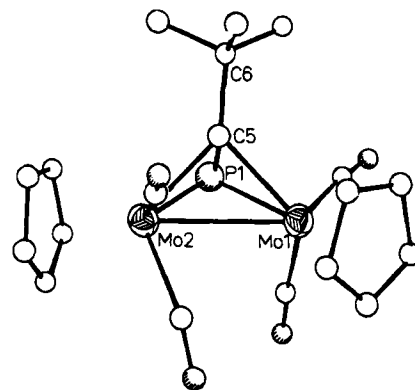


Fig. 1. Struktur des μ, η^2 -Phospha-alkin-Komplexes 3b im Kristall (ohne H-Atome). Monoklin (aus Diethylether/*n*-Hexan 20/80 Vol.-%); C2/c, Z=8; $a=2702(9)$, $b=882.9(5)$, $c=1695(5)$ pm; $\beta=103.37(2)^\circ$; 3570 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$); $R_{\text{anis}}=0.031$, $R_w=0.027$. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: Mo(1)-Mo(2) 301.4(0), Mo(1)-P(1) 249.7(1), Mo(2)-P(1) 244.2(1), Mo(1)-C(5) 222.4(4), Mo(2)-C(5) 222.2(4), P(1)-C(5) 171.9(3), C(5)-C(6) 154.5(6); Mo(1)-P(1)-Mo(2) 75.2(0), Mo(1)-C(5)-Mo(2) 85.3(1), Mo(1)-P(1)-C(5) 60.4(1), Mo(2)-P(1)-C(5) 61.7(1), Mo(1)-C(5)-P(1) 77.4(1), Mo(2)-C(5)-P(1) 75.4(1), Mo(1)-Mo(2)-C(5) 47.4(1), P(1)-C(5)-C(6) 127.9(3).

über der Mo-Mo-Bindung. Die Inkorporierung von 1 in 2b hat auch beim Ausmaß der Geometrieänderungen der Komponenten gleiche Konsequenzen wie die Inkorporierung von Alkinen: Die PC-Bindung wird nicht wie formal zu erwarten bis zur Länge einer Einfachbindung (182–187 pm) aufgeweitet, sondern hat die Länge einer typischen Doppelbindung (171.9(3) pm). Auch bei der Addition von $\text{C} \equiv \text{C}$ -, $\text{M} \equiv \text{C}$ - und $\text{As} \equiv \text{As}$ -Systemen an 2b bildet sich übereinstimmend nur eine Doppelbindung^[21,22].

Eingegangen am 25. Januar 1983 [Z 251]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 501–526

- [2] Zusammenfassungen: a) R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731; b) G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur* 14 (1983) 267.
[4] c) Neuere Arbeit: J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* 238 (1982) C82; zit. Lit.
[6] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16.
[9] Übersicht: W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983), im Druck; zit. Lit.
[21] P. J. Sullivan, A. L. Rheingold, *Organometallics* 1 (1982) 1547; zit. Lit.
[22] F. A. Cotton, W. Schwotzer, *Angew. Chem.* 94 (1982) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 629; zit. Lit.

C- α - und C- β -D-Glucopyranosyl-Derivate - Synthesen aus O-(α -D-Glucopyranosyl)trichloracetimidat**

Von Richard R. Schmidt* und Michael Hoffmann

Funktionell substituierte C-Glycopyranoside sind Teilstrukturen zahlreicher Naturstoffe. Die Synthese dieser chiralen Tetrahydropyran-Zwischenstufen ist deshalb von aktueller präparativer Bedeutung^[1]. Besonderes Interesse

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, W. Kalcher, G. W. Kriechbaum
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. M. L. Ziegler, C. Pahl
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg
Prof. Dr. G. Becker, C. T. Wagner
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

[**] Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen, 42. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 41. Mitteilung: W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *Organometallics*, im Druck.

[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, M. Hoffmann
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

[**] Glycosylimidate, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 6. Mitteilung: R. R. Schmidt, G. Grundler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 775; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1707.