

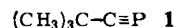
Addition eines Phospha-alkins an Metall-Metall-Mehrfachbindungen**

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

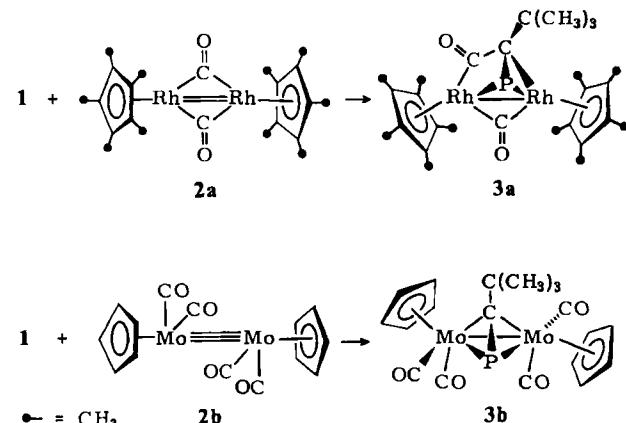


reichhaltige Komplexchemie dieser Liganden beginnt sich ebenfalls abzuzeichnen^[4c], doch fehlt es bisher an systematischen Untersuchungen. Wir haben nun insbesondere im Hinblick auf mögliche Metathese-Reaktionen das bequem zugängliche 2,2-Dimethylpropylidinphosphoran **1**^[6] exem-



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 Struktur-Element von **3a** bildet. Wie sein Phenylacetylen-Analogon (vgl. ^[9]) ist **3a** ein starres Moleköl (¹³C-NMR-Nachweis).

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

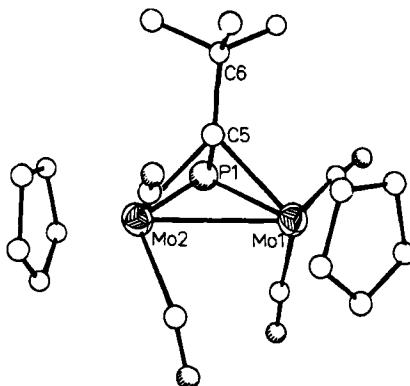


Fig. 1. Struktur des μ,η^2 -Phospha-alkin-Komplexes **3b** im Kristall (ohne H-Atome). Monoklin (aus Diethylether/n-Hexan 20/80 Vol.-%); C2/c, $Z=8$; $a=2702(9)$, $b=882.9(5)$, $c=1695(5)$ pm; $\beta=103.37(2)^\circ$; 3570 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$); $R_{\text{aniso}}=0.031$, $R_w=0.027$. Ausgewählte Bindungsängen [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 Geometrieveränderungen 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 Teilstukturen zahlreicher Naturstoffe. Die Synthese dieser chiralen Tetrahydropyran-Zwischenstufen ist deshalb von aktueller präparativer Bedeutung^[1]. Besonderes Interesse

- [*] 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.

[*] 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.