

Fig. 2. Struktur von **2 · CH₃OH** im Kristall; Solvensatome sind nicht gezeichnet.

Erste Studien zum Mechanismus der Umwandlung **1 → 2** deuten auf folgenden Reaktionsablauf hin: Nach Protonierung am Sauerstoffatom wird unter Bildung eines Vinylkations N₂ abgespalten; das Lösungsmittel Methanol greift das Kation dann von der sterisch weniger gehinderten Seite her an, und es entsteht in einer kinetisch kontrollierten Reaktion das (Z)-konfigurierte Produkt. Der Angriff des Nucleophils könnte auch durch Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung zur enolischen OH-Gruppe gesteuert werden.

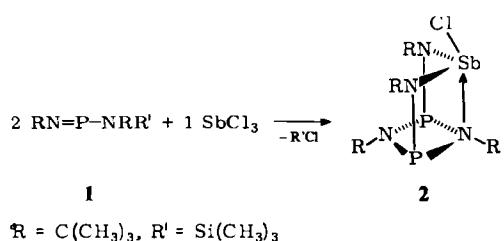
Eingegangen am 5. November 1982,
in veränderter Fassung am 17. März 1983 [Z 196]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 551-563

- [1] H. Hart, *Chem. Rev.* 79 (1979) 515.
[2] Z. Rappoport, S. E. Biali, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 91 (1982) 388.
[3] B. Capon, D. S. Rycroft, T. W. Watson, C. Zucco, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1761; B. Capon, A. S. Siddhanta, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3199.

Synthese und Struktur einer bicyclischen SbNP-Verbindung mit intramolekularer Donor-Acceptor-Bindung**

Von Otto J. Scherer*, Gotthelf Wolmershäuser und Herbert Conrad

Amino(imino)phosphane mit mindestens einer (CH₃)₃Si-Gruppe am Aminostickstoffatom eignen sich unter anderem zur Herstellung verschiedener Phosphor-Stickstoff-Element-Heterocyclen^[1]. Eine neue Reaktionsvariante dieses Verbindungstyps fanden wir bei der Umsetzung von



$\mathbf{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3, \mathbf{R}' = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$

tert-Butylimino(*tert*-butyl-trimethylsilylamino)phosphan **1** mit SbCl₃; es entsteht nicht, wie in Analogie zur Reaktion mit AsCl₃ erwartet worden war^[2], die Vierringverbindung ClSb(NR)PClNR, sondern der SbNP-Bicyclus **2**^[3].

2 bildet farblose, luftempfindliche Kristalle [Fp > 130 °C (Zers.)], die in Dichlormethan, Benzol und Toluol gut, in Ether und Pentan mäßig löslich sind. Der Kristallstrukturanalyse zufolge hat **2** einen ebenen P₂N₂-Vierring, der von einer symmetrischen NSbN-Brücke überspannt wird (Fig. 1). Das freie Elektronenpaar von N3 wird in einer koordinativen Bindung zum Antimon beansprucht; dem mit 1.771(4) bzw. 1.772(6) Å deutlich längeren Abstand P1-N3 bzw. P2-N3 kann deshalb Modellcharakter für die PN-Einfachbindungsänge bei Molekülen mit dreibindigem Phosphor zugeschrieben werden.

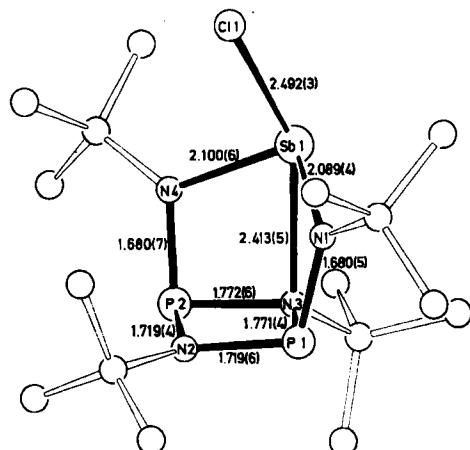
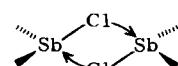


Fig. 1. Molekülstruktur von **2** (Molekül 1) im Kristall. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C11-Sb1-N3 147.2(1), C11-Sb1-N4 95.1(2), C11-Sb1-N1 94.5(2), Sb1-N1-P1 107.3(2), Sb1-N4-P2 107.2(2), N1-Sb1-N4 103.5(2), N2-P2-N4 107.3(3), N3-P2-N4 91.8(3), N1-P1-N3 91.6(2), N1-P1-N2 108.0(3), Sb1-N3-P2 92.4(3), Sb1-N3-P1 92.1(2). – Kristalldaten: Raumgruppe: triklin P1; $a = 9.5564(9)$, $b = 9.613(1)$, $c = 31.229(2)$ Å; $\alpha = 79.731(6)$, $\beta = 80.065(6)$, $\gamma = 60.450(8)$; $V = 2444.0$ Å³, $Z = 4$ (zwei unabhängige Moleküle, die sich in ihren einzelnen Abständen und Winkeln nicht signifikant unterscheiden); $\rho_{\text{ber.}} = 1.369$ g · cm⁻³. 7872 unabhängige Reflexe, $R = 0.044$, $R_w = 0.050$. Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50338, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die verzerrt trigonal-bipyramidal Umgebung am Antimon läßt sich mit der im Cl₃Sb · H₂NC₆H₅(A) vergleichen (A: Sb-Cl_(ax) 2.52, Sb-N 2.53 Å, Cl-Sb-N 166.3°^[4]). Den größten Unterschied weist erwartungsgemäß der NSbCl-Winkel des axialen Teils (147.2° bei **2**) auf.

Das ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, [D₆]Toluol, TMS int.) enthält bei Raumtemperatur drei Signalgruppen: $\delta = 1.52$ („t“, $A_3XX'A_3$ -System, 18 H (SbN), $|^4J_{\text{PH}} + ^6J_{\text{PH}}| = 2.1$ Hz); 1.35 („t“, 9 H (PN), $|^4J_{\text{PH}} + ^6J_{\text{PH}}| = 1.9$ Hz); 1.25 (s, 9 H (PN)). ³¹P[¹H]-NMR (C₇D₆, 85% H₃PO₄ ext.): $\delta = 159.8$ (s). Temperaturabhängige ¹H-NMR-Untersuchungen ergeben, daß bei einer 30proz. Toluollösung von **2** die unterschiedlichen (CH₃)₃C-Signale des P₂N₂-Vierrings bei ca. 80 °C, bei einer 20proz. Lösung bei ca. 120 °C (extrapoliert) koaleszieren. Dieser Befund zeigt, daß die Konfigurationsumkehr am Antimon nicht durch eine klassische (intramolekulare) Inversion, sondern durch einen intermolekularen Halogen austausch^[5] erfolgt, der möglicherweise wie folgt abläuft:



[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dr. G. Wolmershäuser, H. Conrad
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
Wir danken Prof. Dr. C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim, für die Messung der Röntgenintensitäten.

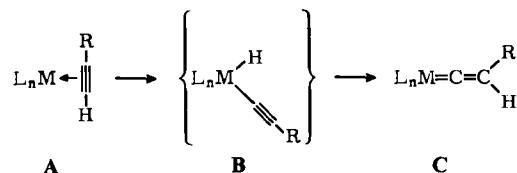
Eingegangen am 16. Dezember 1982 [Z 224]

- [1] Übersicht: E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* 10 (1980) 194.
 [2] O. J. Scherer, G. Schnabl, *Z. Naturforsch.* B31 (1976) 142.
 [3] Arbeitsvorschrift: Zu 9.0 g (36.5 mmol) 1 (O. J. Scherer, N. Kuhn, *Angew. Chem.* 86 (1974) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 811) in 25 mL Ether wurde bei -35°C 8.33 g (36.5 mmol) SbCl_3 in 22 mL Ether getropft, und die gut verschlossene Lösung wurde zur vollständigen Umsetzung von 1 (erfolgt nur bei einer 1:1-Stöchiometrie; setzt man 2 mol 1 ein, dann kann man $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR-spektroskopisch noch ca. 1 mol unumgesetztes 1 nachweisen) 12–15 d im Kühlschrank (6°C) aufbewahrt. Nach 1 d bei -30°C fallen Kristalle aus, die bei -40°C im Vakuum getrocknet werden (Rohausbeute 4.23 g (46%)). Nach zweimaligem Umkristallisieren (jeweils 1 g wird in 20 mL Ether bei Raumtemperatur gelöst; die Lösung wird dann auf -30°C abgekühlt) erhält man 2.8 g (30%) farblose Kristalle.
 [4] R. Hulme, J. C. Scruton, *J. Chem. Soc. A* 1968, 2448.
 [5] Vgl. zu dieser Problematik beim Phosphor: B. Fontal, H. Goldwhite, *Tetrahedron* 22 (1966) 3275.

Synthese von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PhC}\equiv\text{CH})\text{P}(\text{iPr})_3]$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}=\text{CCHPh})\text{P}(\text{iPr})_3]$: Der Mechanismus der Umwandlung eines Alkin- in einen Vinylidenliganden

Von Justin Wolf, Helmut Werner*, Orhan Serhadli und Manfred L. Ziegler

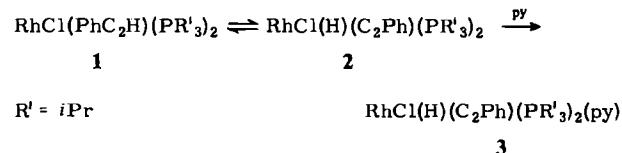
Metallkomplexe mit den in freier Form nicht stabilen Liganden $\text{C}=\text{CRR}'$ („Vinylidenen“) finden zunehmendes Interesse^[1]. Sie werden häufig aus 1-Alkinen und in situ erzeugten, koordinativ ungesättigten Metallkomplexfragmente wie z. B. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$ oder $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ^[2] hergestellt. Dabei wird das 1-Alkin zunächst koordiniert (A); in der Koordinationssphäre des Metalls wandelt es sich dann in das entsprechende Vinyliden (C) um. Wie dies erfolgt, war bisher unklar; in keinem Fall konnte die postulierte Zwischenstufe B nachgewiesen werden^[1c, d].



Analog der Herstellung der Alkinkomplexe $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{R}_2)(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R}=\text{Me, Ph}$; $\text{R}'=\text{iPr}$)^[2] haben wir aus Phenylacetylen und dem aus $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ und $\text{P}(\text{iPr})_3$ (Überschub) erhaltenen $\text{RhCl}[\text{P}(\text{iPr})_3]_2$ die Verbindung 1 (74% Ausbeute; gelbe, luftempfindliche Kristalle; $\text{Fp}=97^{\circ}\text{C}$) synthetisiert^[3]. Aufgrund der Bandenlage der $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung im IR-Spektrum bei 1825 cm^{-1} (KBr) nehmen wir für 1 eine Metallacyclopropen-Struktur (mit einer 16-Elektronenkonfiguration am Metall) an. In Lösung findet unter oxidativer Addition des 1-Alkins an das Metall eine teilweise Isomerisierung 1 \rightarrow 2 statt. Man beobachtet daher im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, 35°C) zwei virtuelle Quartetts bei $\delta=1.23$ und 1.35 für die Phosphan- CH_3 -Protonen von 1/2, ein Dublett bei $\delta=4.07$ ($J(\text{RhH})=2.6\text{ Hz}$) für das PhC_2H -Proton von 1 sowie ein Triplet von Dubletts bei $\delta=-27.70$ ($J(\text{PH})=12.7$, $J(\text{RhH})=42.0\text{ Hz}$) für das metallgebundene H-Atom von 2.

Zugabe von Pyridin zu einer etherischen Lösung von 1/2 verschiebt das Gleichgewicht vollständig und ergibt in 72% Ausbeute den Alkinyl(hydrido)-Komplex 3^[3], für den

wir eine oktaedrische Struktur annehmen. Die farblosen Kristalle sind unter Argon stabil, zersetzen sich in Lösung bei Raumtemperatur jedoch ziemlich rasch. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, 8°C) zeigt zwei Signale bei $\delta=1.15$ und 1.19 für die diastereotopen PCHCH_3 -Protonen sowie ein pseudo-Quartett im Hochfeldbereich ($\delta=-17.30$; $J(\text{PH})=J(\text{RhH})=14.0\text{ Hz}$) für den Hydridoliganden. Das Auftreten von nur *einem* Signal bei $\delta=36.09$ (d , $J(\text{RhP})=96.8\text{ Hz}$) im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von 3 beweist, daß die beiden Phosphanliganden *trans*-ständig sind.



1 reagiert mit NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran (THF) – unter den gleichen Bedingungen wie bei der Herstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{R}_2)\text{P}(\text{iPr})_3]$ ($\text{R}=\text{Me, Ph}$)^[2] – zum Alkinkomplex 4 (90%; orangefarbenes Öl)^[3], der durch IR- $\nu(\text{C}\equiv\text{C})=1770\text{ cm}^{-1}$; Hexanj und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [100 MHz, C_6D_6 , 30°C ; C_5H_5 : $\delta=5.30$ ($\text{d} \times \text{d}$, $J(\text{PH})=1.4$, $J(\text{RhH})=0.7\text{ Hz}$); PhC_2H : $\delta=5.58$ (d , $J(\text{RhH})=3.2\text{ Hz}$)] charakterisiert ist (Schema 1). Setzt man dagegen den Pyridinkomplex 3 mit NaC_5H_5 in THF um, so erhält man den zu 4 isomeren Vinylidenkomplex 6 (65%; orangefarbene, für kurze Zeit luftbeständige Kristalle; $\text{Fp}=95^{\circ}\text{C}$)^[3]. Das Vorliegen eines Phenylvinylidenliganden ist durch die spektroskopischen Daten [IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})=1615\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6 , 30°C): C_5H_5 : $\delta=5.23$ (m); $\text{C}=\text{CHPh}$: $\delta=4.42$ ($\text{d} \times \text{d}$, $J(\text{PH})=4.6$, $J(\text{RhH})=1.6\text{ Hz}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6 , 30°C): $\text{C}=\text{CHPh}$: $\delta=316.99$ ($\text{d} \times \text{d}$, $J(\text{PC})=27.7$, $J(\text{RhC})=67.7\text{ Hz}$); $\text{C}=\text{CHPh}$: $\delta=116.31$ ($\text{d} \times \text{d}$, $J(\text{PC})=4.4$, $J(\text{RhC})=14.4\text{ Hz}$)] und die Kristallstrukturanalyse gesichert^[4]. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle (Fig. 1), die

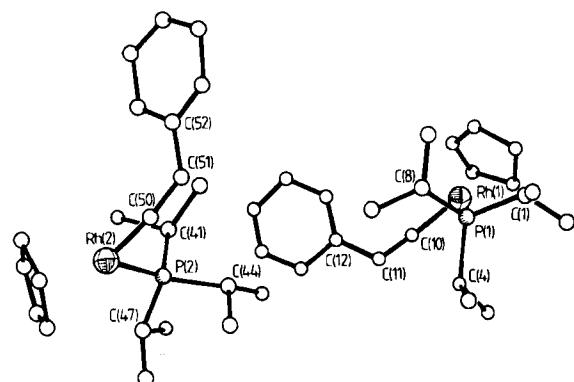


Fig. 1. Struktur von 6 im Kristall. Die Figur zeigt die beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Rh(1)-P(1) 226.6(6), Rh(1)-C(10) 182.0(16), C(10)-C(11) 129.5(21), Rh(2)-P(2) 227.6(6), Rh(2)-C(50) 175.1(16), C(50)-C(51) 140.6(21).

sich vor allem in den RhC- und CC-Abständen der Vinylidenrhodium-Gruppierung unterscheiden. Die RhC-Abstände sind deutlich kürzer als in Rhodium-Carbenkomplexen (193.0(11) bis 200.6(15) pm)^[5], was in Übereinstimmung mit den $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten auf einen hohen Mehrfachbindungsanteil hinweist. Die RhCC-Anordnung ist nahezu linear; die RhCC-Winkel in den beiden unabhängigen Molekülen betragen 173.0(13) und 174.6(14) $^{\circ}$.

[*] Prof. Dr. H. Werner, J. Wolf

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Prof. Dr. M. L. Ziegler, O. Serhadli

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1