

Fig. 2. Struktur von 2 · CH₃OH im Kristall; Solvatsatome 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.

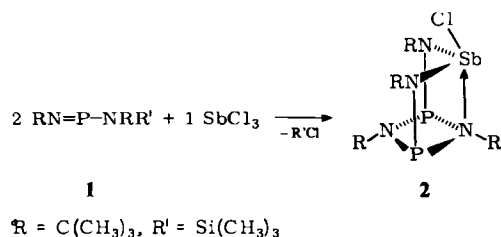
Eingegangen am 5. November 1982,
in veränderter Fassung am 17. März 1983 [Z 96]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 551–563

- [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



[*] 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.

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-Einfachbindungs-länge bei Molekülen mit dreibindigem Phosphor zugeschrieben werden.

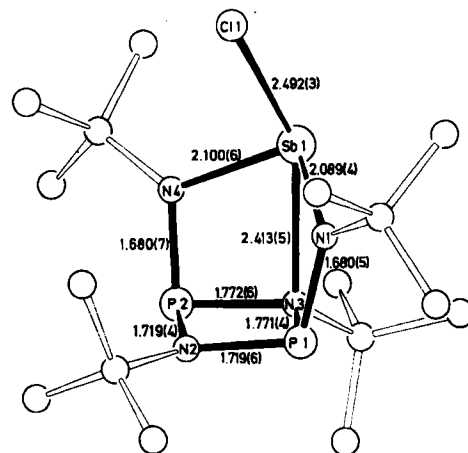
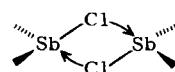


Fig. 1. Molekülstruktur von 2 (Molekül 1) im Kristall. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C11-Sb1-N3 147.2(1), C11-Sb1-N4 95.1(2), C11-Sb1-N1 94.5(2), Sb1-N1-P1 107.3(2), Sb1-N4-P2 107.2(2), N1-Sb1-N4 103.5(2), N2-P2-N4 107.3(3), N3-P2-N4 91.8(3), N1-P1-N3 91.6(2), N1-P1-N2 108.0(3), Sb1-N3-P2 92.4(3), Sb1-N3-P1 92.1(2). – Kristalldaten: Raumgruppe: triklin P1; a = 9.5564(9), b = 9.613(1), c = 31.229(2) Å; α = 79.731(6), β = 80.065(6), γ = 60.450(8)°; V = 2444.0 Å³, Z = 4 (zwei unabhängige Moleküle, die sich in ihren einzelnen Abständen und Winkeln nicht signifikant unterscheiden); ρber. = 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-bipyramidale 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, [D₈]Toluol, TMS int.) enthält bei Raumtemperatur drei Signalgruppen: δ = 1.52 („t“, A₉XX'A₅-System, 18 H (SbN), [⁴J_{PH} + ⁶J_{PH}] = 2.1 Hz); 1.35 („t“, 9 H (PN), [⁴J_{PH} + ⁶J_{PH}] = 1.9 Hz); 1.25 (s, 9 H (PN)). ³¹P{¹H}-NMR (C₇D₈, 85% H₃PO₄ ext.): δ = 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:



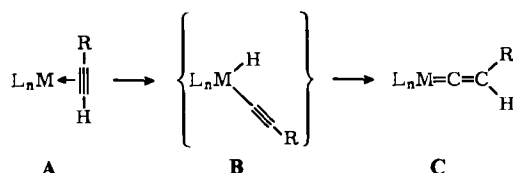
Eingegangen am 16. Dezember 1982 [Z 224]

- [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 wurden 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 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -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 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}=\text{CHPh})\text{P}(\text{iPr})_3]$: Der Mechanismus der Umwandlung eines Alkin- in einen Vinylidenliganden

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

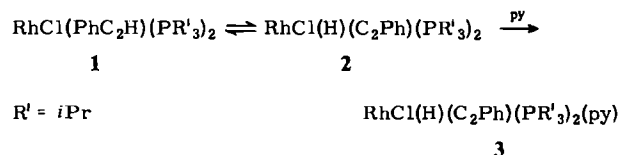
Metallkomplexe mit den in freier Form nicht stabilen Liganden $\text{:C}=\text{CRR}'$ („Vinylidenen“) finden zunehmendes Interesse^[1]. Sie werden häufig aus 1-Alkinen und in situ erzeugten, koordinativ ungesättigten Metallkomplexfragmenten wie z. B. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$ oder $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ^[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 $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{R}_2)(\text{PR}'_3)_2]$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$; $\text{R}'=\text{iPr}$)^[2] haben wir aus Phenylacetylen und dem aus $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_{14})_2]$ und $\text{P}(\text{iPr})_3$ (Überschuß) 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 ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 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 Triplett 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 ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 8°C) zeigt zwei Signale bei $\delta=1.15$ und 1.19 für die diastereotopen PCH_2CH_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}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 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{R}_2)\text{P}(\text{iPr})_3]$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$)^[2] – zum Alkinkomplex **4** (90%; orangefarbenes Öl)^[3], der durch IR- $[\nu(\text{C}\equiv\text{C})=1770\text{ cm}^{-1}$; Hexan] und ^1H -NMR-Spektrum [100 MHz, C_6D_6 , 30°C ; C_5H_5 : $\delta=5.30$ (d x 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): $\nu(\text{C}=\text{C})=1615\text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR (60 MHz, C_6D_6 , 30°C): C_5H_5 : $\delta=5.23$ (m); $\text{C}=\text{CHPh}$: $\delta=4.42$ (d x d, $J(\text{PH})=4.6$, $J(\text{RhH})=1.6\text{ Hz}$); ^{13}C -NMR (90 MHz, C_6D_6 , 30°C): $\text{C}=\text{CHPh}$: $\delta=316.99$ (d x d, $J(\text{PC})=27.7$, $J(\text{RhC})=67.7\text{ Hz}$); $\text{C}=\text{CHPh}$: $\delta=116.31$ (d x 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

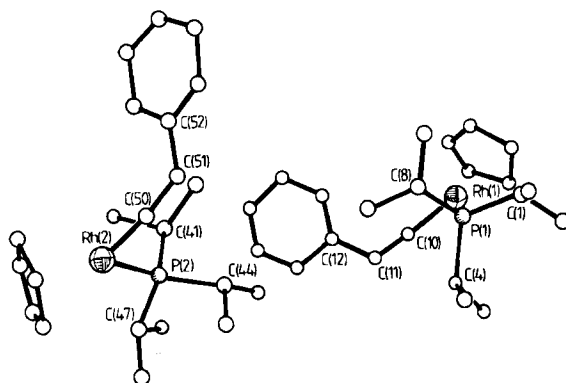


Fig. 1. Struktur von **6** im Kristall. Die Figur zeigt die beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: $\text{Rh}(1)\text{-P}(1)$ 226.6(6), $\text{Rh}(1)\text{-C}(10)$ 182.0(16), $\text{C}(10)\text{-C}(11)$ 129.5(21), $\text{Rh}(2)\text{-P}(2)$ 227.6(6),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