

spektroskopischen Daten für die freie und die komplexgebundene Keteneinheit unterscheiden sich nur geringfügig (Tabelle 1). Die erwartete Hochfeldverschiebung aller NMR-Signale von **3** im Vergleich zu **1** wirkt sich naturgemäß bei der  $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe am stärksten aus.

Tabelle 1. IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten von **1** und **3**.

		<b>1</b>	<b>3</b>
IR (in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\nu(\text{C}=\text{O})$	2095 vs	2074 vs
$^1\text{H}$ -NMR (in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , $\delta$ -Werte rel. $\text{CDCl}_3 = 5.4$ )	$\text{C}_6\text{H}_4$	7.30 s, 4 H	7.17 s, 4 H
	$\text{AsCH}_3$	1.89 d, 6 H, $J = 3.0$ Hz	1.26 s, 6 H
	$\text{CH}_3$	2.47 s, 3 H	2.38 s, 3 H
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , $\delta$ -Werte rel. $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2$ )	CO-Keten	182.90	183.77
	C-Keten	31.26	28.80
	$\text{C}_6\text{H}_4$	137.91–125.56	134.88–127.41
	$\text{CH}_3$	21.44	21.45
	$\text{AsCH}_3$	15.51	11.08

Das Massenspektrum von **3** (EI, 70 eV), das bereits in den Spektren von **1** und **2** enthalten war, zeigt als Basispeak das Molekülion, dessen Fragmentierung mit der sukzessiven Abspaltung eines Methylradikals sowie eines Kohlenmonoxidmoleküls eingeleitet wird.

Eingegangen am 18. Mai 1983 [Z 389]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

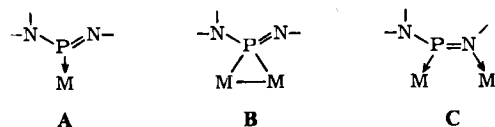
- [1] F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. Sieber, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) C 39.  
[2] S. Patai: *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds, Part 1 und 2*, Wiley, Chichester 1980.  
[3] F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. Sieber, H. G. Alt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 149; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 148; M. Wolfgruber, W. Sieber, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.*, im Druck.  
[4] F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. Sieber, *Organometallics* 2 (1983) 1266.  
[5] Eine Suspension von 1.7 g (2.16 mmol) **2** in 40 mL Toluol wird unter Rückfluß bis zur vollständigen Auflösung erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels extrahiert man das Keten **3** mit Pentan. Gelbes Öl, Ausb. 0.43 g (86%). Molmasse ber. 236.018, gef. 236.019 (MS,  $^{12}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{16}\text{O}$ ). Der im Rückstand befindliche Komplex **4** läßt sich durch Chromatographie an Silicagel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) reinigen. Rotbraunes Pulver, Ausb. 0.97 g (82%).

## N,P-Koordination eines Amino(imino)phosphans\*\*

Von Otto J. Scherer\*, Jürgen Kerth, Ralf Anselmann und William S. Sheldrick

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

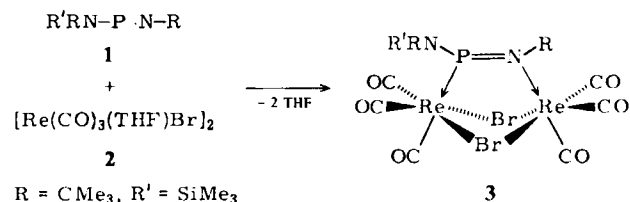
Von den drei denkbaren Koordinationsmöglichkeiten A–C der Amino(imino)phosphane  $\text{>N-P=N-}$  wurden bisher nur Typ A<sup>[1a,b]</sup> und B<sup>[1c]</sup> verifiziert.



[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, J. Kerth, R. Anselmann, Prof. Dr. W. S. Sheldrick  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie durch ein Promotionsstipendium für J. K. unterstützt.

**3**, eine Verbindung vom Typ C, bei der das Amino(imino)phosphan **1** als Vierelektronendonator über das Imino-N- und das P-Atom koordinativ verbrückend an zwei Rheniumatome gebunden ist, konnten wir nun aus **1** und **2** herstellen.



**3**<sup>[4]</sup> bildet gelb-orange, hydrolyseempfindliche Kristalle, die in Benzol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut, in Ether mäßig und in Pentan schwer löslich sind.

Die Kristallstrukturanalyse<sup>[5]</sup> zeigt (Fig. 1), daß durch die  $\mu, \eta^1, \eta^1$ -Koordination des P=N-Molekülteils *trans*-**1** zu *cis*-**1** isomerisiert. Während sich dabei der NPN-Winkel von  $104.9^\circ$ <sup>[2]</sup> auf  $122.6^\circ$  aufweitet, bleiben die PN-Bindungslängen nahezu unverändert.

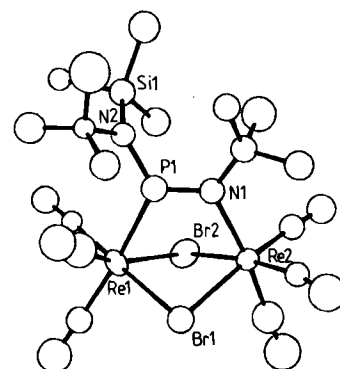


Fig. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N1 1.56(2), P1–N2 1.66(2), P1–Re1 2.481(6), Re1–Br1 2.626(2), Re1–Br2 2.578(3), Re2–Br1 2.625(2), Re2–Br2 2.631(2), N1–Re2 2.21(2), Re1...Re2 3.603(1), N1–P1–Re1 111.9(7), N1–P1–N2 122.6(9), P1–N1–Re2 119.7(9), P1–N1–C11 121(1), Br1–Re1–Br2 83.74(9), Br1–Re2–Br2 82.75(9), Re1–Br1–Re2 86.67(5), Re1–Br2–Re2 87.53(7). Diederwinkel zwischen den Flächen Re1Br1Br2 und Re2Br1Br2 134.4; Winkelsumme an P1: 356.0, N1: 359.7, N2: 359.1.

**3** ist das erste Beispiel, bei dem in der Substanzklasse  $\text{Re}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Ph}_n\text{E-EPh}_n)$ ,  $\text{E} = \text{P}$ ,  $n = 2$ <sup>[3a]</sup>;  $\text{E} = \text{S}$ ,  $\text{Se}$  oder  $\text{Te}$ ,  $n = 1$ <sup>[3b]</sup>, der Ligand mit E–E-Brücke durch einen solchen mit Vierelektronendonator-Doppelbindungssystem ( $\text{-P=N-}$ ) ersetzt ist. Die drastische Abstandsverkürzung ( $2.308(6) \rightarrow 1.56(2)$  Å) beim Übergang von der P–P<sup>[3a]</sup> zur P=N-Brücke gleicht das Molekül dadurch aus, daß sich das  $\text{Re}(\mu\text{-Br})_2\text{Re}$ -Fragment deutlich stärker um die Br–Br-Linie faltet (Winkel zwischen den Normalen auf die  $\text{ReBr}_2$ -Ebenen  $= 45.6^\circ$  bei **3** und  $23.4^\circ$  beim P–P-Derivat<sup>[3a]</sup>), der Re...Re-Abstand kürzer wird (**3**: 3.603(1), P–P-Derivat: 3.890(1) Å<sup>[3a]</sup>) und somit die beiden kantenverknüpften, verzerrten Oktaeder deutlich stärker zur Flächenverknüpfung hin orientiert sind (Re...Re-Abstand beim Br-flächenverknüpften  $[(\text{OC})_3\text{Re}(\mu\text{-Br})_3\text{Re}(\text{CO})_3]^-$ : 3.46 Å<sup>[3c]</sup>).

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal<sup>[4b]</sup> (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) von **3** (mit dem *cis*-**1**-Liganden) ist mit  $\delta = 303.4$  gegenüber dem des freien Liganden *trans*-**1** ( $327.5$ <sup>[4a]</sup>) nur geringfügig hochfeldverschoben.

Eingegangen am 8. Juli,  
ergänzt am 10. August 1983 [Z 456]

- [1] a) S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* 142 (1977) 185, 195; b) O. J. Scherer, R. Konrad, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* 115 (1982) 414; c) O. J. Scherer, R. Konrad, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 297; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 730.
- [2] S. Pohl, *Angew. Chem.* 88 (1976) 723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 687; S. Pohl, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3159.
- [3] a) J. L. Atwood, J. K. Newell, W. E. Hunter, I. Bernal, F. Calderazzo, I. P. Mavani, D. Vitali, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1189; b) F. Calderazzo, D. Vitali, R. Poli, J. L. Atwood, R. D. Rogers, J. M. Cummings, I. Bernal, *ibid.* 1981, 1004; c) R. L. Davis, N. C. Baenziger, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 13 (1977) 475.
- [4] 3: a) Zu 600 mg (0.71 mmol) 2, suspendiert in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, gibt man bei 0°C unter Argon 0.3 mL (1.06 mmol) 1 (O. J. Scherer, N. Kuhn, *Angew. Chem.* 86 (1974) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 811), rührt 1 h bei 0°C weiter (orange Lösung) und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit 15 mL Ether aufgenommen, über Filterflocken filtriert und bei ca. -90°C auskristallisieren lassen. Ausbeute 400 mg (60%). - b) <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS int.): δ = 0.34 (s, 9 H, SiCH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 9 H, CCH<sub>3</sub>), 1.74 (s, 9 H, CCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS int., 253 K): δ(CO an Re(N)): 192.1 (s), 191.8 (s) (2 CO); δ(CO an Re(P)): 189.9 (d), *cis*-<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8.5 Hz; 188.5 (d), *cis*-<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 9.1 Hz; 188.2 (d), *trans*-<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 115.7 Hz; IR (Pentan): ν(CO) = 2060 (m), 2035 (s), 2020 (sh), 1980 (m), 1945 (m), 1930 (s), 1920 (s), 1900 (w).
- [5] Monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>, Z = 2; a = 8.994(2), b = 16.246(3), c = 10.280(3) Å, β = 115.86(3)°; 1846 unabhängige Reflexe; R = 0.066, R<sub>w</sub> = 0.075. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50517, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Metallinduzierte C-C-Verknüpfung durch reduktive Dimerisierung von Thioaroyl-Gruppen\*\*

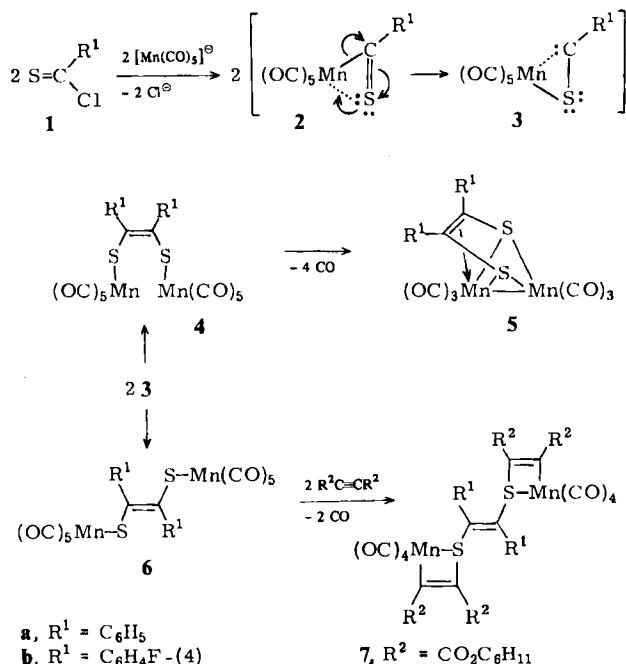
Von Ekkehard Lindner\*, Ingobert P. Butz, Wolfgang Hiller, Riad Fawzi und Sigurd Hoehne

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Für den Aufbau wichtiger organischer Zwischen- und Endprodukte spielt die metallinduzierte C-C-Verknüpfung eine besondere Rolle<sup>[1]</sup>. Auf der Suche nach Modellreaktionen gelang uns eine solche C-C-Kupplung durch Einwirkung von [Mn(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> auf Thioaroylchloride 1 in Tetrahydrofuran bei -78°C. Im ersten Schritt dürfte die Lewis-Base [Mn(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> nucleophil am Thioaroyl-C-Atom angreifen. Die intermediär anzunehmenden Thioacyl-Mangankomplexe 2 wandeln sich in die Carbenoide 3 um, welche zu 4 und 6 dimerisieren. Die *cis*-Verbindungen 4 stabilisieren sich wegen der günstigen Anordnung der Metallatome durch Koordination der freien Elektronenpaare des Schwefels unter CO-Austritt zu den Komplexen 5.

In einer [2+2]-Cycloaddition lassen sich die in Lösung instabilen *trans*-Spezies 6 mit elektrophilen Alkinen abfangen, wobei man die thermisch und gegenüber Luftsauerstoff stabilen Verbindungen 7 erhält. Die kristallin isolierbaren Komplexe 5a,b, 6a,b und 7a,b wurden durch vollständige Elementaranalysen sowie durch ihre Massen-, IR-, Raman- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren, 5a<sup>[10]</sup>, 6b und 7b außerdem durch Röntgen-Strukturanalysen<sup>[11]</sup> (Fig. 1) charakterisiert.

Als wesentliche Strukturmerkmale von 6b und 7b erkennt man die durch eine 1,2-Ethendiyl-Gruppe verknüpften, sterisch anspruchsvollen (OC)<sub>5</sub>MnS- bzw. Thiamanga-



nacyclobuten-Einheiten. In 6b ist der Mn-C(5)-Abstand des dem S-Atom gegenüberliegenden CO-Liganden mit 180 pm merklich kürzer als der Durchschnittswert der übrigen Mn-CO-Bindungen (187 pm). Die Mn-S-Abstände

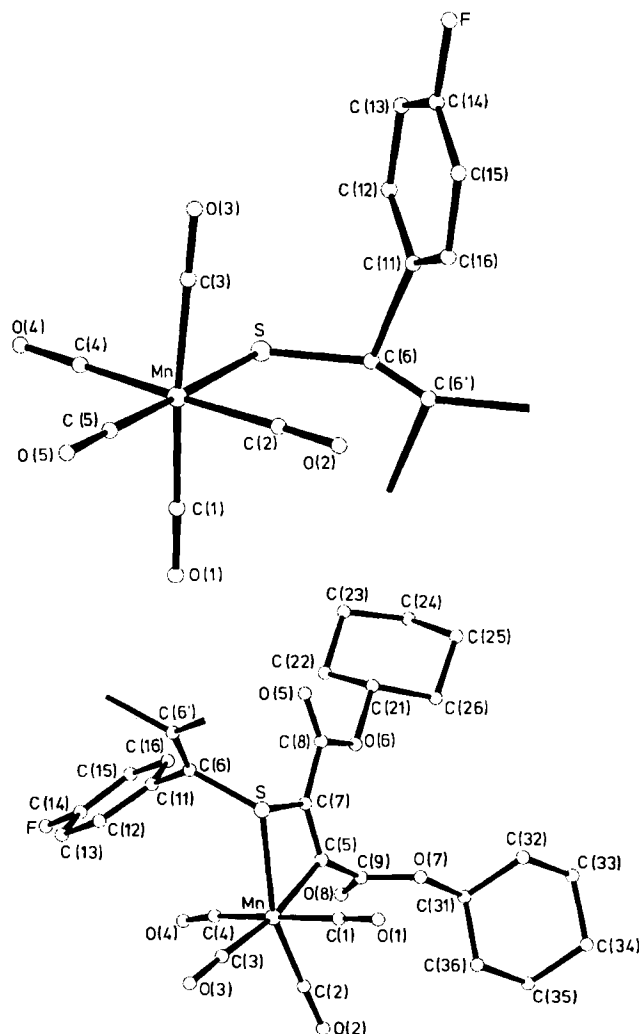


Fig. 1. Strukturen von 6b (oben) und 7b (unten). Da beide Verbindungen Inversionszentren aufweisen, ist jeweils nur eine Molekülhälfte abgebildet.

[\*] Prof. Dr. E. Lindner, I. P. Butz, Dr. W. Hiller, R. Fawzi, Dr. S. Hoehne  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[\*\*] Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, 34. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 33. Mitteilung: E. Lindner, G. A. Weiß, W. Hiller, R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) 245.