

weise verfolgt werden. Wird z. B. **3b** bei 140°C mit Dicyclohexylcarbodiimid **2a** im Überschuß umgesetzt, so kann massenspektrometrisch im Reaktionsgemisch neben **3b** auch **3a** nachgewiesen werden. Entsprechend reagiert **3a** mit Diisopropylcarbodiimid **2b** im Überschuß zu **3b**. Diese Befunde stützen den postulierten Reaktionsablauf über Isocyanidkomplexe, die bei jedem Schritt neu gebildet werden.

Die Metathese von zwei symmetrischen Carbodiimiden zu „gemischten Carbodiimiden“ wie **5** mit Pentacarbonyl(isocyanid)wolfram-Komplexen **3** als Katalysatoren ermöglicht eine einfache Synthese dieser Verbindungen, die für zahlreiche organische Synthesen verwendet werden können<sup>[10]</sup>.

Diese erste *katalytische* Metathese von zwei Carbodiimiden zeigt, daß nicht nur Alkene und Alkine Metathesereaktionen eingehen, sondern daß bei Verwendung geeigneter Katalysatoren auch Heteroallene dazu fähig sind.

Eingegangen am 26. März,  
in veränderter Fassung am 24. Mai 1984 [Z 779/780]

- [1] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 7808.
- [2] E. O. Fischer, A. Maasböhl, *Chem. Ber.* **100** (1967) 2445.
- [3] K. Weiss, K. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.* **255** (1983) C24.
- [4] H. Ulrich, B. Tucker, A. A. R. Sayigh, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1731.
- [5] Arbeitsvorschrift für stöchiometrische Metathese: Eine Lösung von 1 mmol **1** in 20 mL Pentan wird bei 20°C mit 1 mmol **2** versetzt. Nach 3 h (**1a**) oder 24 h (**1b**) wird das Reaktionsgemisch auf einer Säule getrennt (2.5 × 10 cm, Silicagel, bei 800°C ausgeheizt). Zunächst werden die Isocyanidkomplexe **3** mit Pentan eluiert und anschließend die Schiff-Basen **4** mit Ether. **3** und **4** wurden durch IR-, <sup>13</sup>C-NMR-, <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektren identifiziert.
- [6] K. Weiß in K. H. Dötz: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [7] S. F. Pedersen, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 7483; D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. M. Malik, J. A. Nielson, R. L. Short, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **12** (1983) 2651.
- [8] K. J. Ivin: *Olefin Metathesis*, Academic Press, London 1983.
- [9] Arbeitsvorschrift für katalytische Metathese: 2 g (10 mmol) **2a** und 1.3 g (10 mmol) **2b** werden mit 30 mg (0.08 mmol) **3b** versetzt und in einem Ölbad auf 140°C erhitzt. Parallel dazu wird die gleiche Menge an **2a** und **2b** ohne Katalysator auf 140°C erhitzt. Der Reaktionsablauf wird gaschromatographisch (Kapillarsäule: OV 101, T: 60–270°C, 3°/min) verfolgt. Der Ansatz mit Katalysator enthielt nach 14 h (bei 140°C) 47% *N*-Cyclohexyl-*N'*-isopropylcarbodiimid **5**, während im Ansatz ohne Katalysator nur 0.12% **5** nachweisbar waren. Die Reaktionsprodukte wurden durch GC/MS identifiziert.
- [10] A. Williams, I. T. Ibrahim, *Chem. Rev.* **81** (1981) 589.

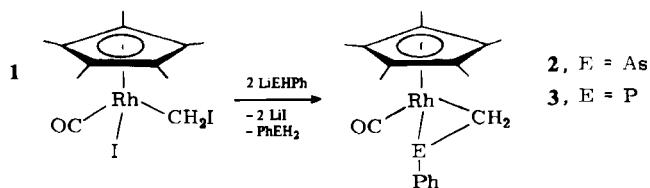
## Komplexchemische Fixierung von Ph–As=CH<sub>2</sub> und Synthese eines neuartigen RhAs<sub>3</sub>-Metallaheterocyclus\*\*

Von Helmut Werner\*, Wilfried Paul und Ralf Zolk

Als einziges Methylenphosphoran R–P=CH<sub>2</sub> ist bisher die äußerst reaktive Verbindung mit R=2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> bekannt<sup>[1a]</sup>. Analoge Verbindungen R–E=CR'<sub>2</sub> mit R'=*t*Bu oder OSiMe<sub>3</sub> und E=P, As sind erstmals von Becker<sup>[1b]</sup>, später auch von anderen Arbeitsgruppen, synthetisiert und charakterisiert worden<sup>[1c]</sup>. Zur Stabilisierung scheint vor allem für Methylenarsane R–As=CR'<sub>2</sub> eine möglichst vollständige Abschirmung der polaren As=C-Bindung durch raumerfüllende Gruppen sehr wichtig: (2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)As=CPh<sub>2</sub> ist bei Raumtemperatur stabil,

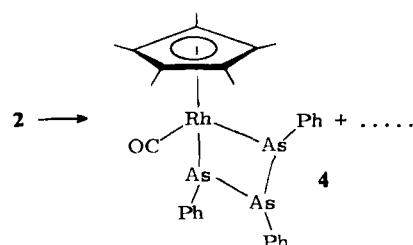
Ph–As=CPh<sub>2</sub> polymerisiert unter gleichen Bedingungen sofort<sup>[2]</sup>.

Wir konnten jetzt das in freier Form nicht bekannte Ph–As=CH<sub>2</sub> in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls erzeugen und durch Bindung an das Metall stabilisieren. Analog der Synthese von Thio-, Seleno- und Telluroformaldehyd-Komplexen von Cobalt und Rhodium<sup>[3]</sup> diente als Ausgangsverbindung der Komplex **1**, der aus C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Rh(CO)<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> entsteht<sup>[3c]</sup>. Er reagiert mit LiAsHPh<sup>[4a]</sup> in Et<sub>2</sub>O/Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur zu **2**<sup>[5a]</sup>. Als Beweis für die Bindung des Methylenarsans über As und C dient das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[5b]</sup>, in dem wie bei C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Rh(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>Se)CO<sup>[3c]</sup> zwei deutlich getrennte Signale der CH<sub>2</sub>-Protonen zu beobachten sind.



Die Reaktion von **1** mit LiPHPh<sup>[4b]</sup> verläuft analog. **3** konnte bisher noch nicht elementaranalytisch charakterisiert werden, doch sind seine Zusammensetzung und Konstitution durch die spektroskopischen Daten gesichert<sup>[5b]</sup>. Bickelhaupt et al.<sup>[6a,b]</sup> sowie Nixon et al.<sup>[6c,d]</sup> haben in fast allen Cr-, Mo-, W-, Rh- und Pt-Komplexen mit (2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)P=CPh<sub>2</sub>-Liganden durch Spektroskopie und Röntgen-Strukturanalysen gefunden, daß die Diphenylmethylenphosphan-Liganden *nur über Phosphor* an das Metall gebunden sind. Lediglich im Platin(0)-Komplex [(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)P=CPh<sub>2</sub>]Pt(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CMe<sup>[6e]</sup> sowie in den Nickelkomplexen [(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)P=CPh<sub>2</sub>]Ni(bpy)<sup>[6f]</sup> und [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>HCP=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Ni(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[6g]</sup>, die ähnlich wie **3** ein elektronenreiches Metall enthalten, liegt eine Koordination über P und C vor.

Bei Versuchen, Einkristalle von **2** aus Pentan zu erhalten, bildeten sich neben einem gelben mikrokristallinen Pulver (laut Massenspektrum: **2**) auch einige orangefarbene Kristalle **4**, ein Folgeprodukt von **2**<sup>[5b]</sup>. Der Bildungsweg von **4** ist noch ungeklärt. Wie die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[7]</sup> (Abb. 1) zeigt, liegt im Komplex ein gewellter RhAs<sub>3</sub>-Vierring vor, in dem die Ebenen Rh-As1-As2 und Rh-As3-As2 einen Winkel von 25.9°, die Ebenen Rh-As1-As3 und As1-As2-As3 einen von 23.1° einschließen. Die As-As-Abstände entsprechen Einfachbindungen und ähneln denjenigen in *cyclo*-(AsCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (245.4(1) pm)<sup>[8a]</sup> und *cyclo*-(AsPh)<sub>6</sub> (Mittelwert 245.9 pm)<sup>[8b]</sup>. Auch der Winkel As1-As2-As3 (82.97(5)°) entspricht dem in *cyclo*-(AsCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (83.6(1)°).



**4** ist unseres Wissens das erste Beispiel eines von einem *cyclo*-(AsR)<sub>4</sub>-Ringsystem abgeleiteten Heterocyclus, in dem eine Übergangsmetallgruppe (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>(CO)Rh) eine AsR-Einheit ersetzt. Shaver et al. haben kürzlich über Herstellung und Röntgen-Strukturanalyse der Verbindung (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiS<sub>3</sub> berichtet, in der ebenfalls ein (stärker als in 4

[\*] Prof. Dr. H. Werner, W. Paul, R. Zolk  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Degussa AG unterstützt.

gewellter) Vierring aus einem Übergangsmetall- und drei Nichtmetall-Atomen vorliegt<sup>[9]</sup>.

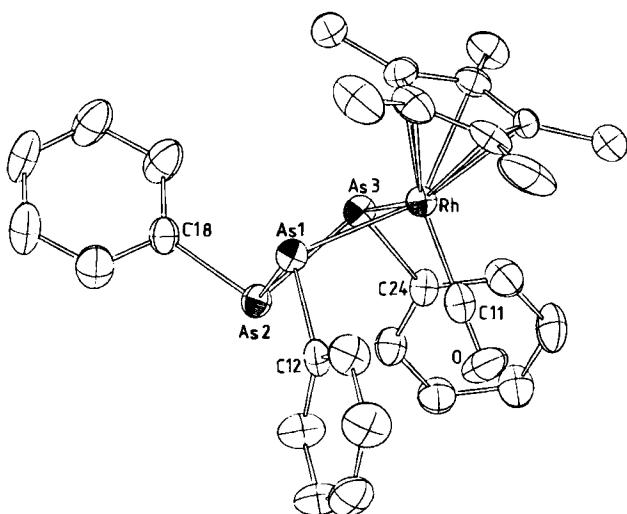


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Rh-As1 249.0(1), As1-As2 245.0(2), As2-As3 243.3(1), Rh-As3 247.0(1), Rh-C11 184.9(10), C11-O 114.9(13), Rh-Mittelpunkt des C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Rings 190.7; Rh-As1-As2 94.72(4), Rh-As3-As2 95.65(5), As1-As2-As3 82.97(5), As1-Rh-As3 81.41(4), Rh-C11-O 178.2(9), Rh-As1-C12 104.9(3), Rh-As3-C24 105.7(3), As2-As1-C12 99.6(3), As2-As3-C24 97.6(3), As1-As2-C18 98.2(3), As3-As2-C18 101.5(3).

Eingegangen am 11. April,  
ergänzt am 17. Mai 1984 [Z 799]

- [1] a) K. Issleib, vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Durham 1981; b) G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 423 (1976) 242; G. Becker, G. Gutekunst, *Angew. Chem.* 89 (1977) 477; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 463; c) R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *ibid.* 93 (1981) 771 bzw. 20 (1981) 731, zit. Lit.
- [2] T. C. Klebach, H. van Dongen, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 91 (1979) 423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 395.
- [3] a) W. Paul, H. Werner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 316; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 396; b) L. Hofmann, H. Werner, J. *Organomet. Chem.* 255 (1983) C41; c) H. Werner, W. Paul, *Angew. Chem.* 96 (1984) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 58.
- [4] a) A. Tzschach, G. Pacholke, *Chem. Ber.* 97 (1964) 419; b) K. Issleib, A. Tzschach, *ibid.* 92 (1959) 1118.
- [5] a) 2 wird durch Zugabe einer Lösung von 116.6 mg (0.22 mmol) 1 in 3 mL THF zu einer Lösung von LiAsHPh (erhalten aus 1.0 mmol PhAsH<sub>2</sub> und 1.0 mmol nBuLi) in 20 mL Et<sub>2</sub>O hergestellt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur, Abziehen des Lösungsmittels, chromatographischer Reinigung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivitätsstufe IV) in Benzol/Pentan und Umkristallisieren aus Pentan (25–78°C) erhält man gelbe Kristalle, Fp = 46°C (Zers.); Ausbeute 37%; korrekte C, H, As, Rh-Analysen. – b) 2: M = 432 (MS); IR (Pantan): ν(CO) = 1990 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.70 (d, J<sub>RHH</sub> = 0.5 Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 2.83 (dd, J<sub>RHH</sub> = 2.6, J<sub>HH</sub> = 4.6 Hz) und 4.17 (dd, J<sub>RHH</sub> = 0.4, J<sub>HH</sub> = 4.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.03 (m, 3 H) und 7.73 (m, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – 3: M = 388 (MS); IR (Pantan): ν(CO) = 1990 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.72 (d, J<sub>RHH</sub> = 0.5 Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 2.47 (ddd, J<sub>RHH</sub> = 1.2, J<sub>PH</sub> = 0.2, J<sub>HH</sub> = 5.8 Hz) und 3.53 (ddd, J<sub>RHH</sub> = 1.2, J<sub>PH</sub> = 12.6, J<sub>HH</sub> = 5.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.97 (m, 3 H) und 7.65 (m, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 39.65 (d, J<sub>PH</sub> = 172.7 Hz). – 4: M = 722 (MS); IR (Pantan): ν(CO) = 1955 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.60 (d, J<sub>RHH</sub> = 0.5 Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 7.03 (m) und 7.73 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).
- [6] a) T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, A. van Herk, *J. Organomet. Chem.* 210 (1981) 211; b) T. A. von der Knaap, F. Bickelhaupt, H. van der Poel, G. van Koten, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1756; c) H. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Maah, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 199; d) H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Taylor, A. A. Frew, K. W. Muir, *Polyhedron* 1 (1982) 89; e) S. I. Al-Resayes, S. I. Klein, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 930; f) T. A. von der Knaap, L. W. Jenneskens, H. J. Meeuwissen, F. Bickelhaupt, D. Walther, E. Dinjus, E. Uhlig, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) C33; g) A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H. M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3737.
- [7] Triklin, Raumgruppe P1, Z = 2; a = 1069.1(6), b = 1165.9(6), c = 1314.7(9) pm, α = 109.51(4)°, β = 100.79(5)°, γ = 108.07(4)°, V = 1389 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>.

ρ<sub>her.</sub> = 1.73 g/cm<sup>3</sup>; 5° ≤ 2θ ≤ 45° (MoK<sub>α</sub>, λ = 71.069 pm, T = 125 K); 3584 unabhängige Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Lage der Wasserstoffatome teilweise aus Differenz-Fourier-Synthesen, teilweise nach idealer Geometrie berechnet; R<sub>1</sub> = 0.046, R<sub>2</sub> = 0.047 für 3002 Strukturfaktoren (F<sub>0</sub> ≥ 5.92σ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggeneistein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50851, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

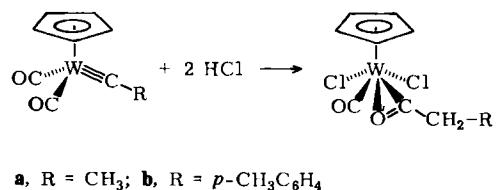
- [8] a) N. Mandel, J. Donohue, *Acta Crystallogr. B* 27 (1971) 476; b) A. L. Rheingold, P. J. Sullivan, *Organometallics* 2 (1983) 327.
- [9] P. H. Bird, J. M. McCall, A. Shaver, U. Siriwardane, *Angew. Chem.* 94 (1982) 375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 384.

## Säureinduzierte Carbin-Acyl-Umwandlung – eine unerwartete CC-Kupplungsreaktion\*\*

Von **Fritz R. Kreißl\***, **Werner J. Sieber**,  
**Mathias Wolfgruber** und **Jürgen Riede**

Bei der homogen- oder heterogenkatalysierten Reduktion von Kohlenmonoxid wird die intramolekulare Verknüpfung von Carben-, Carbin- oder Carbidliganden mit koordinativ gebundenem CO diskutiert<sup>[1,2]</sup>. Beispiele hierfür sind 1. die thermische Zersetzung von Diphenylcarbenkomplexen von Chrom und Wolfram<sup>[3]</sup>, 2. die baseinduzierte intramolekulare Carbonylierung von Dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)carbinkomplexen von Molybdän und Wolfram<sup>[4]</sup> sowie 3. die Carbonylierung von Carbidclustern<sup>[5]</sup>.

In einer Protonierungs- und CC-Kupplungsreaktion erhielten wir nun bei der Umsetzung der Carbincarbonylkomplexe **1a**, **b** mit einer etherischen Chlorwasserstofflösung die η<sup>2</sup>-Acylkomplexe **2a**, **b**<sup>[6]</sup>. Ähnliche Verbindungen entstehen bei der Carbonylierung von [MCl(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)(PM<sub>3</sub>)] (M = Mo<sup>[7]</sup>, W<sup>[8]</sup>) oder der Umsetzung des Anions [Mo(CO)<sub>3</sub>{HB(3,5-Me<sub>2</sub>C<sub>3</sub>HN<sub>2</sub>)<sub>3</sub>}]<sup>0</sup> mit Aryldiazoniumsalzen<sup>[9]</sup>.



**2a**, **b** sind orangerote, diamagnetische Kristalle, die sich in Dichlormethan oder Aceton gut, in Diethylether und Pentan hingegen nicht lösen. Ihre Zusammensetzungen und Strukturen wurden durch Elementaranalyse, IR-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-[<sup>1</sup>H]-NMR-Spektroskopie<sup>[10]</sup> sowie durch Röntgen-Strukturanalyse (**2a**) gesichert. Danach lässt sich **2a**<sup>[11]</sup> als pseudo-quadratische Pyramide beschreiben, in welcher der Acylligand eine Koordinationsstelle besetzt (Abb. 1). Seine η<sup>2</sup>-Koordination folgt aus dem W-C<sub>3</sub>-Abstand von 199.9(8) pm, der kürzer als eine W-C-Einfachbindung ist und aus der W-O<sub>3</sub>-Bindungslänge von 216.7(6) pm. Zugeleich wird die C<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Doppelbindung aufgeweitet. Am Acyl-C<sub>3</sub> beobachtet man eine Abweichung von der Geometrie eines sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffs; der W-C<sub>3</sub>-O-Winkel ist um

[\*] Priv.-Doz. Dr. F. R. Kreißl, Dipl.-Chem. W. J. Sieber, Dr. M. Wolfgruber, J. Riede  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.