

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

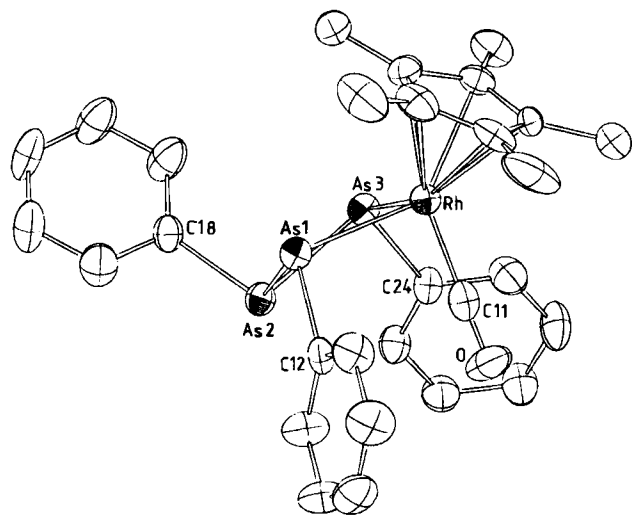


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Rh-As1 249.0(1), As1-As2 245.0(2), As2-As3 243.3(1), Rh-As3 247.0(1), Rh-C11 184.9(10), C11-O 114.9(13), Rh-Mittelpunkt des C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Rings 190.7; Rh-As1-As2 94.72(4), Rh-As3-As2 95.65(5), As1-As2-As3 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. Rupert, *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 *n*BuLi) 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<sub>r</sub>* = 432 (MS); IR (Pentan):  $\nu$  (CO) = 1990 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.70 (d, *J<sub>RH</sub>* = 0.5 Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 2.83 (dd, *J<sub>RH</sub>* = 2.6, *J<sub>HH</sub>* = 4.6 Hz) und 4.17 (dd, *J<sub>RH</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<sub>r</sub>* = 388 (MS); IR (Pentan):  $\nu$  (CO) = 1990 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.72 (d, *J<sub>RH</sub>* = 0.5 Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 2.47 (ddd, *J<sub>RH</sub>* = 1.2, *J<sub>PH</sub>* = 0.2, *J<sub>HH</sub>* = 5.8 Hz) und 3.53 (ddd, *J<sub>RH</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>):  $\delta$  = 39.65 (d, *J<sub>RhP</sub>* = 172.7 Hz). - 4: *M<sub>r</sub>* = 722 (MS); IR (Pentan):  $\nu$  (CO) = 1955 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.60 (d, *J<sub>RH</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,  $\alpha$  = 109.51(4)°,  $\beta$  = 100.79(5)°,  $\gamma$  = 108.07(4)°, *V* = 1389·10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>;

$\rho_{\text{ber.}} = 1.73 \text{ g/cm}^3$ ;  $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$  (MoK $\alpha$ ,  $\lambda$  = 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 Strukturaktoren (*F*<sub>0</sub> ≥ 5.92σ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50851, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

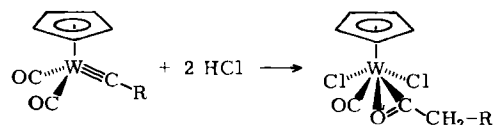
- [8] a) N. Mandel, J. Donohue, *Acta Crystallogr. B* 27 (1971) 476; b) A. L. Rheingold, P. J. Sullivan, *Organometallics* 2 (1983) 327.
- [9] P. H. Bird, J. M. McCall, A. Shaver, U. Siriwardane, *Angew. Chem.* 94 (1982) 375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 384.

## 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 Carbiddliganden 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 Dicarboxyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)carbinokomplexen von Molybdän und Wolfram<sup>[4]</sup> sowie 3. die Carbonylierung von Carbiddclustern<sup>[5]</sup>.

In einer Protonierungs- und CC-Kupplungsreaktion erhielten wir nun bei der Umsetzung der Carbinocarbonylkomplexe 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>)(PMe<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>−</sup> mit Aryldiazoniumsalzen<sup>[9]</sup>.



a, R = CH<sub>3</sub>; b, R = *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

2a, b sind orangefarbene, 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 Röntgenstrukturanalyse (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>-Koordinat folgt aus dem W-C3-Abstand von 199.9(8) pm, der kürzer als eine W-C-Einfachbindung ist und aus der W-O3-Bindungslänge von 216.7(6) pm. Zugleich wird die C3-O3-Doppelbindung aufgeweitet. Am Acyl-C3 beobachtet man eine Abweichung von der Geometrie eines sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffs; der W-C3-O3-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.

5° kleiner als der entsprechende Winkel in  $[(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)\text{W}(\eta^2\text{-COCH}_2\text{SiMe}_3)]_2$ <sup>[8]</sup>.

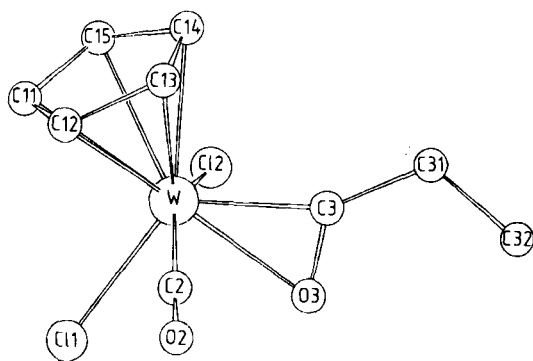


Abbildung 1. Struktur von **2a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: W-C11 245.1(2), W-C12 247.5(2), W-C2 204.8(8), W-C3 199.9(8), W-O3 216.7(6), C3-O3 124.6(9), C3-C31 148.5(12), C2-O2 112.2(10), C31-C32 149.7(13); C11-W-C12 83.2(1), C11-W-C2 84.1(2), C11-W-O3 89.7(2), C11-W-C3 124.2(2), C2-W-C3 84.8(3), C3-W-O3 34.5(3), O3-C3-C31 125.8(7), W-C3-C31 154.0(6), W-C3-O3 80.2(5).

Die säureinduzierte Carbin-Acyl-Umwandlung ist eine neue Reaktionsweise von Übergangsmetallkomplexen; sie bestätigt die von Fenske et al. geforderte Nucleophilie des Carbinkohlenstoffatoms in  $\eta^5$ -cyclopentadienyl-substituierten Carbinkomplexen<sup>[12]</sup>. Für den wahrscheinlich ersten Reaktionsschritt zum bisher nicht isolierten Carbenkomplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{ClW}=\text{CHR}$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) sind wenige Beispiele bekannt, und zwar die Protonierung von  $(\text{PMe}_3)_4\text{ClW}\equiv\text{CH}$ <sup>[13]</sup>,  $\text{CO}(\text{PPh}_3)_2\text{ClOs}\equiv\text{CR}$ <sup>[14]</sup> sowie von  $(\text{CO})_2[\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2)_3]\text{W}\equiv\text{C}-\text{SCH}_3$ <sup>[15]</sup> und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{NEt}_2$ <sup>[16]</sup>.

Im weiteren Reaktionsverlauf könnte der Protonierung des entstandenen Carbenkohlenstoffs eine formale CO-Einschiebung unter Bildung von **2** folgen. Die Alternative dazu ist eine metallinduzierte Carbonyl-Carben-Kupplung mit einem  $\eta^2$ -Ketenkomplex als Zwischenstufe, die unter erneuter HCl-Anlagerung in die  $\eta^2$ -Acylverbindung **2** übergeht.

Eingegangen am 19. April 1984 [Z 805]

- [1] E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.* 79 (1979) 479.
- [2] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117.
- [3] H. Fischer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 874.
- [4] F. R. Kreib, K. Eberl, W. Uedelhoven, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3872.
- [5] J. S. Bradley, G. B. Ansell, E. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7417; b) J. H. Davis, M. A. Beno, J. M. Williams, J. Zimmie, M. Tachikawa, E. L. Muetterties, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78 (1981) 668; c) J. S. Bradley, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 1.
- [6] Zu einer Lösung von 1.0 mmol **1** in 20 mL Dichlormethan gibt man bei -40°C 1 mL einer 3.5 N etherischen Chlorwasserstofflösung. Anschließend rührt man 5 min, entfernt Lösungsmittel und überschüssigen Chlorwasserstoff im Hochvakuum, nimmt den Rückstand in 5 mL Dichlormethan auf und fällt das Rohprodukt mit Ether/Pentan. Umkristallisieren aus Dichlormethan ergibt orangerote Kristalle. Ausbeute **2a**: 0.39 g (96%); **2b**: 0.44 g (92%).
- [7] E. Carmona Guzman, G. Wilkinson, R. D. Rogers, W. E. Hunter, M. J. Zaworotko, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 229.
- [8] E. Carmona, J. M. Marin, M. L. Poveda, L. Sánchez, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1003.
- [9] T. Desmond, F. J. Lalor, G. Ferguson, B. Ruhl, M. Parvez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 55.
- [10] IR ( $\nu(\text{CO})$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , [cm<sup>-1</sup>]): **2a**: 2035; **2b**: 2038. - <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDHCl}_2$  als rel. Standard ( $\delta=5.40$ )): **2a**:  $\delta=5.70$  (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.53 (q, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ). - **2b**:  $\delta=7.33$  (s, 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 2.45 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 5.50 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.72 (s, 1 H) u. 4.68 (s, 1 H,  $\text{CH}_2$ ). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  als rel. Standard ( $\delta=54.2$ )): **2b**:

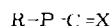
$\delta=198.3$  (W-CO), 277.9 ( $\eta^2$ -CO), 138.8, 130.5, 130.0, 129.5, 21.5 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 95.4 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 49.7 (t,  $\text{CH}_2$ ).

- [11] Orange Kristalle aus Dichlormethan (**2a**- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); monoklin, C2/c,  $Z=8$ ,  $a=2963.9(5)$ ,  $b=741.1(1)$ ,  $c=1346.3(2)$  pm;  $\beta=105.01(1)^\circ$ ,  $T=-40^\circ\text{C}$ ;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scan ( $0.9-29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}}=51^\circ$ ). Von 2642 gemessenen Reflexen verblieben nach Lorentz- und Polarisationskorrektur 2319. Empirische Absorptionskorrektur. Schweratome nach der Patterson-Methode, alle Nicht-H-Atome anisotrop mit voller Matrix verfeinert (2135 beobachtete Reflexe, 154 Parameter,  $F_0 \text{ min}=35.0$ ). H-Atome teilweise gefunden, teilweise nach idealer Geometrie berechnet.  $R_1=0.032$ ,  $R_2=0.038$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50962, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1983) 4677.
- [13] S. J. Holmes, D. N. Clark, H. W. Turner, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6322.
- [14] G. R. Clark, K. Marsden, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6570.
- [15] R. J. Angelici, persönliche Mitteilung.
- [16] F. R. Kreib, W. J. Sieber, M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

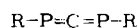
## Molekülstruktur eines 1,3-Diphosphaallens: $(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{P}=\text{C}=\text{P}(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ , ein Phosphoranalogon zu Schwefelkohlenstoff\*\*

Von Hans Heinz Karsch\*, Hans-Ulrich Reisacher und Gerhard Müller\*

(p-p) $\pi$ -Bindungssystemen mit Elementen der höheren Perioden wird anhaltend großes Interesse entgegengebracht; jüngst wurden die Phosphacumulene **1** synthetisiert<sup>[1-3]</sup>. Strukturparameter dieser Verbindungen waren bisher nicht bekannt (siehe auch <sup>[4c]</sup>).



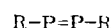
**1a**, X = O<sup>[1]</sup>; **1b**, X = NR<sup>[2]</sup>; **1c**, X = CR<sub>2</sub><sup>[3]</sup>



**2**, R = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>



**3**



**4**, R = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

An dem jüngst synthetisierten 1,3-Diphosphaallen **2**<sup>[4]</sup> konnte nun eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt werden; die Struktur interessiert insbesondere im Vergleich zu der des seit fast 200 Jahren bekannten Schwefelkohlenstoffs **3**<sup>[5]</sup> sowie der des Diphosphens **4**<sup>[6]</sup>.

Die Röntgen-Strukturanalyse des wie beschrieben synthetisierten Phosphacumulens **2** (umkristallisiert aus Toluol, farblose, luftstabile Kristalle) zeigt, daß im Kristall isolierte Moleküle vorliegen<sup>[7]</sup>. Zwei RP-Gruppen sind dabei an ein annähernd linear koordiniertes C-Atom gebunden (Abb. 1). Die P=C-Bindungen sind mit 1.635(8) und 1.630(8) Å deutlich kürzer als isolierte P=C-Bindungen mit sp<sup>2</sup>-hybridisiertem C-Atom (1.68-1.72 Å<sup>[8]</sup>). Ursache dieser Verkürzung sind vermutlich die elektronischen Verhältnisse des Heteroallensystems und der kleinere Bindungsradius des sp-hybridisierten C-Atoms. Die CS-Bindung ist in Schwefelkohlenstoff **3** ca. 0.06 Å kürzer als in Thiocarbonyl-Verbindungen<sup>[9,10]</sup>. Für P=C- und P≡C-Systeme werden mit Pauling-Bindungsradien Bindungslängen von 1.67

\*] Priv.-Doz. Dr. H. H. Karsch, Dipl.-Chem. H.-U. Reisacher, Dr. G. Müller

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

\*\*] 2. Mitteilung über Hauptgruppenelementverbindungen mit Phosphinidensubstituenten. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 1. Mitteilung: [4a].