

gewellter) Vierring aus einem Übergangsmetall- und drei Nichtmetall-Atomen vorliegt^[9].

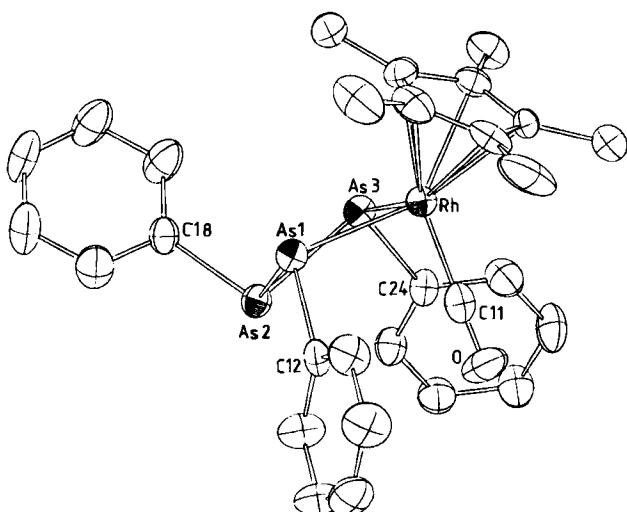


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Rh-As1 249.0(1), As1-As2 245.0(2), As2-As3 243.3(1), Rh-As3 247.0(1), Rh-C11 184.9(10), C11-O 114.9(13), Rh-Mittelpunkt des C₅Me₅-Rings 190.7; Rh-As1-As2 94.72(4), Rh-As3-As2 95.65(5), As1-As2-As3 82.97(5), 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 PhAsH₂ und 1.0 mmol nBuLi) in 20 mL Et₂O hergestellt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur, Abziehen des Lösungsmittels, chromatographischer Reinigung an Al₂O₃ (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 (Pentan): ν (CO) = 1990 cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.70 (d, $J_{\text{RHH}} = 0.5$ Hz, C₅Me₅), 2.83 (dd, $J_{\text{RHH}} = 2.6$, $J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz) und 4.17 (dd, $J_{\text{RHH}} = 0.4$, $J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, CH₂), 7.03 (m, 3 H) und 7.73 (m, 2 H, C₆H₅); - 3: M = 388 (MS); IR (Pentan): ν (CO) = 1990 cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.72 (d, $J_{\text{RHH}} = 0.5$ Hz, C₅Me₅), 2.47 (ddd, $J_{\text{RHH}} = 1.2$, $J_{\text{PH}} = 0.2$, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz) und 3.53 (ddd, $J_{\text{RHH}} = 1.2$, $J_{\text{PH}} = 12.6$, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, CH₂), 6.97 (m, 3 H) und 7.65 (m, 2 H, C₆H₅); ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 39.65 (d, $J_{\text{RHP}} = 172.7$ Hz). - 4: M = 722 (MS); IR (Pentan): ν (CO) = 1955 cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.60 (d, $J_{\text{RHH}} = 0.5$ Hz, C₅Me₅), 7.03 (m) und 7.73 (m, C₆H₅).
- [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, $\alpha = 109.51(4)$ °, $\beta = 100.79(5)$ °, $\gamma = 108.07(4)$ °, $V = 1389 \cdot 10^6$ pm³.

$\rho_{\text{ber.}} = 1.73$ g/cm³; $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ (MoK_α, $\lambda = 71.069$ pm, $T = 125$ K); 3584 unabhängige Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Lage der Wasserstoffatome teilweise aus Differenz-Fourier-Synthesen, teilweise nach idealer Geometrie berechnet; $R_1 = 0.046$, $R_2 = 0.047$ für 3002 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 5.92\sigma$). 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.

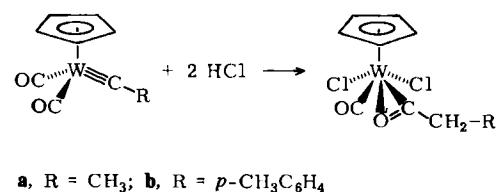
- [8] a) N. Mandel, J. Donohue, *Acta Crystallogr. B* 27 (1971) 476; b) A. L. Rheingold, P. J. Sullivan, *Organometallics* 2 (1983) 327.
- [9] P. H. Bird, J. M. McCall, A. Shaver, U. Siriwardane, *Angew. Chem.* 94 (1982) 375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 384.

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^[1,2]. Beispiele hierfür sind 1. die thermische Zersetzung von Diphenylcarbenkomplexen von Chrom und Wolfram^[3], 2. die baseinduzierte intramolekulare Carbonylierung von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)carbinkomplexen von Molybdän und Wolfram^[4] sowie 3. die Carbonylierung von Carbidclustern^[5].

In einer Protonierungs- und CC-Kupplungsreaktion erhielten wir nun bei der Umsetzung der Carbincarbonylkomplexe **1a**, **b** mit einer etherischen Chlorwasserstofflösung die η^2 -Acylkomplexe **2a**, **b**^[6]. Ähnliche Verbindungen entstehen bei der Carbonylierung von $[\text{MCl}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{PMe}_3)]$ (M = Mo^[7], W^[8]) oder der Umsetzung des Anions $[\text{Mo}(\text{CO})_3\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{H}_2)_3\}]^0$ mit Aryldiazoniumsalzen^[9].



a, R = CH₃; **b**, R = *p*-CH₃C₆H₄

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-, ¹H- und ¹³C-¹H-NMR-Spektroskopie^[10] sowie durch Röntgen-Strukturanalyse (**2a**) gesichert. Danach lässt sich **2a**^[11] als pseudo-quadratische Pyramide beschreiben, in welcher der Acylligand eine Koordinationsstelle besetzt (Abb. 1). Seine η^2 -Koordination 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. Zugeleich wird die C3-O3-Doppelbindung aufgeweitet. Am Acyl-C3 beobachtet man eine Abweichung von der Geometrie eines sp²-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 $[(CO)_2Cl(PMe_3)W(\eta^2-COCH_2SiMe_3)]_2$ ^[8].

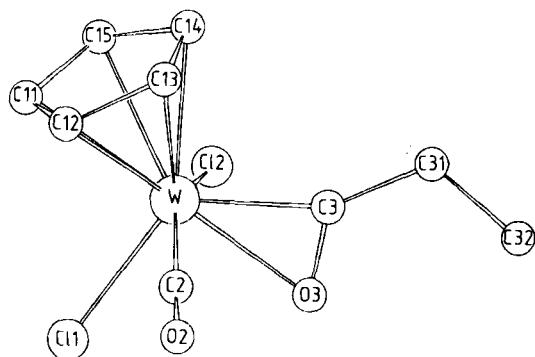


Abbildung 1. Struktur von **2a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: W-C11 245.1(2), W-C12 247.5(2), W-C2 204.8(8), W-C3 199.9(8), W-O3 216.7(6), C3-O3 124.6(9), C3-C31 148.5(12), C2-O2 112.2(10), C31-C32 149.7(13); C11-W-C12 83.2(1), C11-W-C2 84.1(2), C11-W-O3 89.7(2), C11-W-C3 124.2(2), 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 η^5 -cyclopentadienyl-substituierten Carbinkomplexen^[12]. Für den wahrscheinlich ersten Reaktionsschritt zum bisher nicht isolierten Carbenkomplex ($\eta^5-C_5H_5$)(CO)₂ClW=CHR (R=CH₃, *p*-CH₃C₆H₄) sind wenige Beispiele bekannt, und zwar die Protonierung von (PMe₃)₄ClW=CH^[13], CO(PPh₃)₂ClOs=CR^[14] sowie von (CO)₂[HB(C₃H₂N₂)₃]W=C-SCH₃^[15] und ($\eta^5-C_5H_5$)(CO)₂W=C-NEt₂^[16].

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 η^2 -Ketenkomplex als Zwischenstufe, die unter erneuter HCl-Anlagerung in die η^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. Kreißl, 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 röhrt 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 orangefarbene 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. Zawortko, 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 (ν (CO), CH_2Cl_2 , $[cm^{-1}]$): **2a**: 2035; **2b**: 2038. - 1H -NMR (60 MHz, CD_2Cl_2 , $CDHCl_2$ als rel. Standard ($\delta=5.40$)): **2a**: $\delta=5.70$ (s, 5 H, C_5H_5), 3.53 (q, 2 H, CH_2), 1.48 (t, 3 H, CH_3). - **2b**: $\delta=7.33$ (s, 4 H, C_6H_4), 2.45 (s, 3 H, CH_3), 5.50 (s, 5 H, C_5H_5), 4.72 (s, 1 H) u. 4.68 (s, 1 H, CH_2). ^{13}C [1H]-NMR (90 MHz, CD_2Cl_2 , CD_2Cl_2 als rel. Standard ($\delta=54.2$)): **2b**:

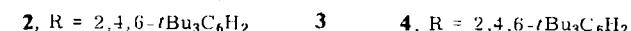
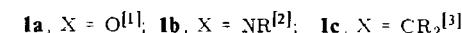
$\delta=198.3$ (W-CO), 277.9 (η^2 -CO), 138.8, 130.5, 130.0, 129.5, 21.5 ($C_6H_4CH_3$), 95.4 (C_5H_5), 49.7 (t, CH_2).

- [11] Orange Kristalle aus Dichlormethan (**2a**: CH_2Cl_2); monoklin, $C2/c$, $Z=8$, $a=2963.9(5)$, $b=741.1(1)$, $c=1346.3(2)$ pm; $\beta=105.01(1)$ °, $T=-40$ °C; $Mo_K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scan (0.9-29.3° min⁻¹, $2\theta_{max}=51$ °). 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 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** (1981) 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. Kreißl, W. J. Sieber, M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

Molekülstruktur eines 1,3-Diphosphaaallens: $(2,4,6-tBu_3C_6H_2)P=C=P(2,4,6-tBu_3C_6H_2)$, ein Phosphoranalogen zu Schwefelkohlenstoff**

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

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



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

Die Röntgen-Strukturanalyse des wie beschrieben synthetisierten Phosphacumulens **2** (umkristallisiert aus Toluol, farblose, luftstabile Kristalle) zeigt, daß im Kristall isolierte Moleküle vorliegen^[7]. 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^2 -hybridisiertem C-Atom (1.68-1.72 Å^[8]). 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^[9,10]. 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].