

5° kleiner als der entsprechende Winkel in $[(CO)_2Cl(PMe_3)W(\eta^2-COCH_2SiMe_3)]_2$ ^[8].

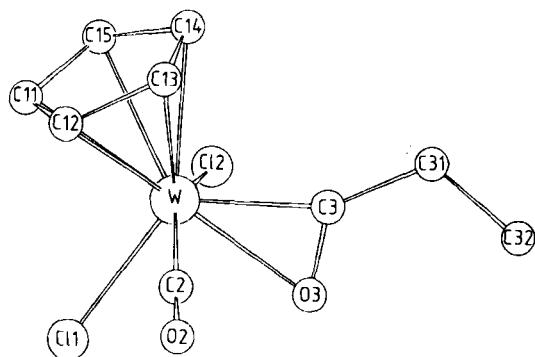


Abbildung 1. Struktur von **2a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: W-C11 245.1(2), W-C12 247.5(2), W-C2 204.8(8), W-C3 199.9(8), W-O3 216.7(6), C3-O3 124.6(9), C3-C31 148.5(12), C2-O2 112.2(10), C31-C32 149.7(13); C11-W-C12 83.2(1), C11-W-C2 84.1(2), C11-W-O3 89.7(2), C11-W-C3 124.2(2),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

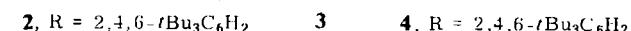
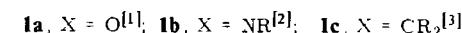
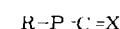
$\delta=198.3$ (W-CO), 277.9 (η^2 -CO), 138.8, 130.5, 130.0, 129.5, 21.5 ($C_6H_4CH_3$), 95.4 (C_5H_5), 49.7 (t, CH_2).

- [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; $MoK\alpha$ -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 sp²-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].

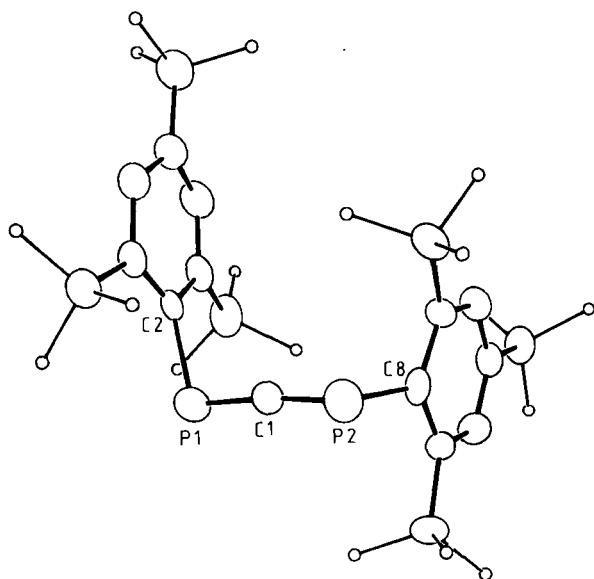


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall (ORTEP; Schwingungsellipsoide 40%). Die H-Atome sind weggelassen; für die Me-Gruppen ist ein willkürlich kleiner Radius gewählt. Ebenenwinkel C2P1P2/C8P2P1 = 83.0° [7].

bzw. 1.53 Å erwartet^[11]. Der Winkel PCP weist mit 172.6(5)° eine geringe, wenn auch signifikante Abweichung von der Linearität auf; Winkeldeformationen dieser Größenordnung resultieren häufig aus Packungseffekten. Modellbetrachtungen legen hier allerdings nahe, daß die Winkelverengung die Wechselwirkungen zwischen den extrem sperrigen 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂-Resten verringert. Diese sind bezüglich der P-P-Achse annähernd orthogonal zueinander angeordnet und kommen sich deutlich näher als in R-P=P-R, wo sie *trans*-Positionen bezüglich der P=P-Bindung einnehmen^[6]. Diese Orthogonalität der P-Substituenten ist ein wichtiges Kriterium für die Beschreibung des P=C=P-Bindungssystems als Heteroallen, da Allene vergleichbare Geometrie aufweisen. Deutliche Abweichungen gegenüber Allenen treten jedoch bei den CPC-Winkeln auf (100.3(4) und 99.9(4)°), die denen in Diphosphenen^[6] und Diarsenen^[12] ähneln und sich mit annähernd sp-hybridisierten P-Atomen deuten lassen; die Bindung der Substituenten über jeweils ein p-Orbital erklärt dann den kleinen CPC-Winkel^[13].

Eingegangen am 1. Juni 1984 [Z 859]

- [1] R. Appel, W. Paulen, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2639; *Angew. Chem.* 95 (1983) 807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 785.
- [2] O. I. Kolodyazhnyi, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4933; C. Wentrup, H. Briehl, G. Becker, G. Uhl, H.-J. Wessely, A. Maquestiau, R. Flammang, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7194.
- [3] M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1809.
- [4] a) H. H. Karsch, F. H. Köhler, H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.*, im Druck; b) M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 689; c) R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 8.
- [5] W. A. Lampadius, *Neues J. Phys. Gren.* 1796, 304.
- [6] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587.
- [7] Kristalldaten: C₃₇H₅₈P₂, $M_r = 564.822$, monoklin, P₂/*n*, $a = 10.779(3)$ Å, $b = 17.289(5)$ Å, $c = 19.599(6)$ Å, $\beta = 90.19(2)$ °, $V = 3652.4$ Å³, $\rho_{ber.} = 1.027$ g/cm³ für Z = 4, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.36$ cm⁻¹, $F(000) = 1240$, $T = 21$ °C. 5086 unabhängige Reflexe, von denen 2833 unbeobachtet ($F \leq 4\sigma(F_0)$), Syntax P2₁, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, ω -Scan, $1 \leq 9 \leq 23$ °. Direkte Methoden (MULTAN 80). $R = 0.086$, $R_w = 0.066$, $w = k/\sigma^2(F_0)$, $k = 2.7$ im letzten Cyclus, Nicht-H-Atome anisotrop (379 Parameter), H-Atome (berechnet) konstant (SHELX 76), $\Delta\rho_{max} = +0.33$, -0.29 e/Å³. Der durch mangelnde Kristallqualität und teilweise Fehlordnung der /Bu-Gruppen bedingte rasche Abfall der Reflexintensitäten mit zunehmendem $\sin\theta/\lambda$ ist die Ursache der großen Standardabweichungen, der vergleichsweise

hohen R-Werte und des ungünstigen Reflex/Parameter-Verhältnisses. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50922, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

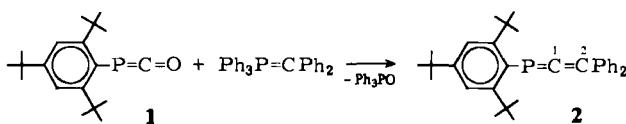
- [8] G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur* 14 (1983) 267; R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.
- [9] A. H. Guenther, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 1095.
- [10] d(C=S) = 1.611 Å in H₂C=S: D. R. Johnson, F. X. Powell, W. H. Kirchhoff, *J. Mol. Spectrosc.* 39 (1971) 136.
- [11] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960, S. 224.
- [12] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5506.
- [13] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 978; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1493.

Phosphaallene**

Von **Rolf Appel***, **Peter Fölling**, **Bernhard Josten**, **Mustafa Siray**, **Volker Winkhaus** und **Falk Knoch**

Frau Professor Margot Becke
zum 70. Geburtstag gewidmet

Von den Heterocumulenen R-P=C=X sind bisher nur die mit X = NR^[1] und O^[2] sowie das kürzlich von Yoshifuji et al.^[3] beschriebene 1-Phosphaallen 2 (X = CPh₂) bekannt. Wir berichten über einen unabhängigen, der Wittig-Reaktion analogen Syntheseweg zu 2 aus dem Phosphaket-



ten 1 und Diphenylmethyltriphenylphosphoran^[4]. Die IR- und NMR-Daten von 2 (F_p = 165 °C) stimmen mit den in^[3] angegebenen Werten überein und passen zu der durch Röntgenbeugung ermittelten Struktur (Abb. 1)^[5].

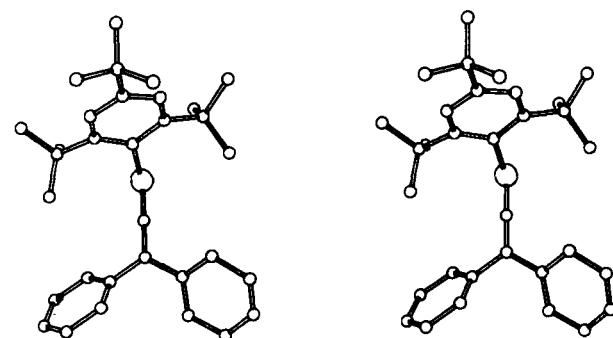


Abb. 1. Stereobild der Molekülstruktur von 2 im Kristall [5].

Das Phosphaket 1 eignet sich auch für die Synthese des 1,3-Diphosphaallens 5. Durch Addition des Silylphosphans 3a an 1 (Weg A) entsteht zunächst das isolierbare Diphosphapropen 4, das mit *tert*-Butyllithium unter

- [*] Prof. Dr. R. Appel, P. Fölling, B. Josten, Dr. M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1
- [**] 32. Mitteilung über niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen. – 31.
Mitteilung: R. Appel, K. H. Dunker, E. Gaitzsch, T. Gaitzsch, *Z. Chem.*, im Druck.