

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

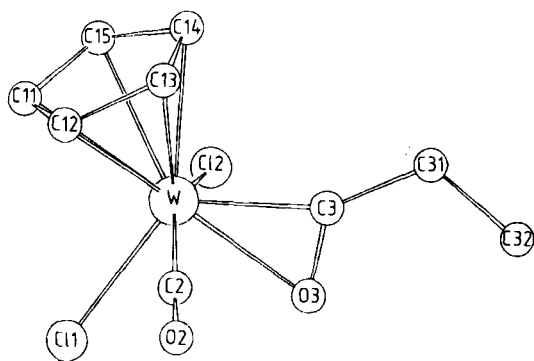


Abbildung 1. Struktur von **2a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: W-Cl1 245.1(2), W-Cl2 247.5(2), W-C2 204.8(8), W-C3 199.9(8), W-O3 216.7(6), C3-O3 124.6(9), C3-C31 148.5(12), C2-O2 112.2(10), C31-C32 149.7(13); C11-W-Cl2 83.2(1), C11-W-C2 84.1(2), C11-W-O3 89.7(2), C11-W-C3 124.2(2), 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 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{ClW}=\text{CHR}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) sind wenige Beispiele bekannt, und zwar die Protonierung von $(\text{PMe}_3)_4\text{ClW}\equiv\text{CH}$ ^[13], $\text{CO}(\text{PPh}_3)_2\text{ClOs}\equiv\text{CR}$ ^[14] sowie von $(\text{CO})_2[\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2)_3]\text{W}\equiv\text{C}-\text{SCH}_3$ ^[15] und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{NEt}_2$ ^[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. 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 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. 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 ($\nu(\text{CO})$, CH_2Cl_2 , $[\text{cm}^{-1}]$): **2a**: 2035; **2b**: 2038. – $^1\text{H-NMR}$ (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). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (90 MHz, CD_2Cl_2 , CD_2Cl_2 als rel. Standard ($\delta=54.2$)): **2b**:

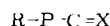
$\delta=198.3$ (W-CO), 277.9 ($\eta^2\text{-CO}$), 138.8, 130.5, 130.0, 129.5, 21.5 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 95.4 (C_5H_5), 49.7 (t, CH_2).

- [11] Orange Kristalle aus Dichlormethan (**2a**- CH_2Cl_2); monoklin, $\text{C}2/c$, $Z=8$, $a=2963.9(5)$, $b=741.1(1)$, $c=1346.3(2)$ pm; $\beta=105.01(1)^\circ$, $T=-40^\circ\text{C}$; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scan ($0.9\text{--}29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}}=51^\circ$). 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.

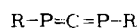
Molekülstruktur eines 1,3-Diphosphaallens: (2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)P=C=P(2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂), ein Phosphoranalogon zu Schwefelkohlenstoff**

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]).



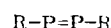
1a, X = O^[1]; **1b**, X = NR^[2]; **1c**, X = CR₂^[3]



2, R = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂



3



4, R = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂

An dem jüngst synthetisierten 1,3-Diphosphaallen **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].

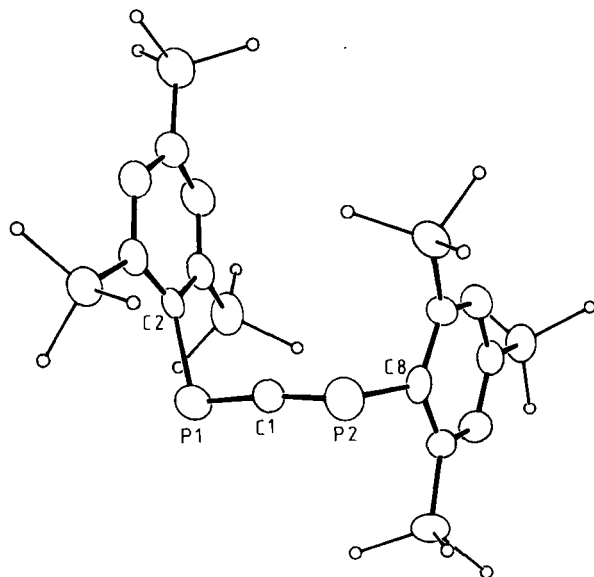


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall (ORTEP; Schwingungsellipsoide 40%). Die H-Atome sind weggelassen; für die Me-Gruppen ist ein willkürlich kleiner Radius gewählt. Ebenenwinkel C2P1P2/C8P2P1 = 83.0° [7].

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 sp²-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, P2₁/n, *a* = 10.779(3), *b* = 17.289(5), *c* = 19.599(6) Å, β = 90.19(2)°, *V* = 3652.4 Å³, ρ_{ber.} = 1.027 g/cm³ für *Z* = 4, μ(MoKα) = 1.36 cm⁻¹, *F*(000) = 1240, *T* = 21°C. 5086 unabhängige Reflexe, von denen 2833 unbeobachtet (*F* ≤ 4σ(*F*₀)), Syntax P2₁, MoKα, λ = 0.71069 Å, ω-Scan, 1 < θ < 23°. Direkte Methoden (MULTAN 80). *R* = 0.086, *R*_w = 0.066, w = *k*/σ² (*F*₀), *k* = 2.7 im letzten Cyclus, Nicht-H-Atome anisotrop (379 Parameter), H-Atome (berechnet) konstant (SHELX 76), Δρ_{max} = +0.33, -0.29 e/Å³. Der durch mangelnde Kristallqualität und teilweise Fehlordnung der *t*Bu-Gruppen bedingte rasche Abfall der Reflexintensitäten mit zunehmendem sin θ/λ 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.

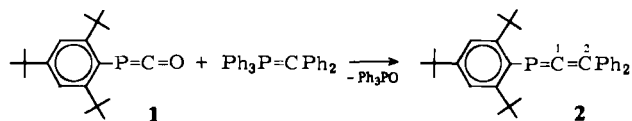
- [8] G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur* 14 (1983) 267; R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.
 [9] A. H. Guenther, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 1095.
 [10] d(C=S) = 1.611 Å in H₂C=S: D. R. Johnson, F. X. Powell, W. H. 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 Phosphake-



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

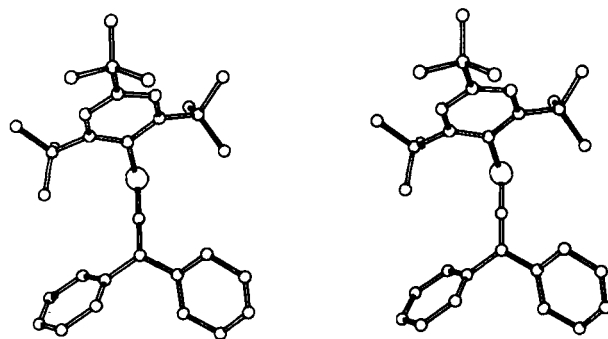


Abb. 1. Stereobild der Molekülstruktur von 2 im Kristall [5].

Das Phosphaketen 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.