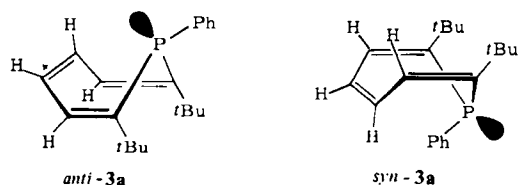


(Ausbeute 47%)^[7]. Bei der Umsetzung von Bis(hydroxymethyl)phenylphosphat mit **1** in Acetonitril (Molverhältnis 1:2, 16 h bei Raumtemperatur, 2 h in der Siedehitze) wird in einer Michael-artigen Addition unter Eliminierung von Formaldehyd das Bis-Addukt **2a** in 17–20% Ausbeute erhalten^[8].

Der entscheidende Schritt für die Synthese des Phosphpins **3a** ist die reduktive Kupplung **2a** → **3a** durch McMurry-Reaktion^[9, 10].

Die Kopplungskonstanten $J(\text{HH})$ sprechen dafür^[11], daß **3a** wie alle "epine", die bislang strukturanalytisch untersucht wurden, in der Wannenform vorliegt. Wegen der Inversionsstabilität tertiärer Phosphane muß angenommen werden, daß **3a** ein *syn/anti*-Isomerengemisch ist, **3a** ist



thermisch stabil. Während 2,7-Di-*tert*-butylthiepin bei 130°C unter Schwefelabspaltung in *o*-Di-*tert*-butylbenzol übergeht^[3], kann dieses weder bei der Herstellung von **3a** noch nach dessen destillativer Reinigung nachgewiesen werden. Das isolierte *p*-Di-*tert*-butylbenzol muß also bei der Umsetzung **2a** → **3a** oder aus **3a** unter den Bedingungen der McMurry-Reaktion entstehen.

Für diese Annahme spricht auch die Umsetzung der Dialdehyde **2b,c** mit $\text{TiCl}_3/\text{Zn}-\text{Cu}$, bei der **3b,c** nicht nachgewiesen werden kann.

Die McMurry-Reaktion mit **2b** liefert in 14proz. Ausbeute *p*-Di-*tert*-butylbenzol, mit **2c** entsteht *p*-Terphenyl nur in Spuren, hingegen wird *o*-Terphenyl ($\text{Fp} = 56^\circ\text{C}$) in 15proz. Ausbeute erhalten. Die Bildung von *o*-Terphenyl ist nur mit dem Zerfall des erwartungsgemäß thermisch nicht stabilen 1,2,7-Triphenylphosphpins **3c** zu deuten.

Eingegangen am 8. August,
in veränderter Fassung am 7. September 1984 [Z 958]

- [1] E. Vogel, H. Günther, *Angew. Chem.* 79 (1967) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 385; L. A. Paquette in J. P. Snyder: *Nonbenzenoid Aromatics*, Vol. 2, Academic Press, New York 1969, S. 249 ff.; D. M. Jerina, H. Yagi, J. W. Daly, *Heterocycles* 1 (1973) 267.
- [2] T. J. Barton, M. B. Martz, R. G. Zika, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 552; S. Yano, K. Nishino, K. Nakasui, I. Murata, *Chem. Lett.* 1978, 723; siehe auch B. P. Stark, A. J. Duke: *Extrusion Reactions*, Pergamon Press, New York 1967, S. 91; R. Grigg, R. Hayes, J. L. Jackson, *Chem. Commun.* 1969, 1167.
- [3] J. M. Hoffmann, R. H. Schlessinger, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5263; I. Murata, K. Nakasui, *Top. Curr. Chem.* 97 (1981) 33; K. Yamamoto, S. Yamazaki, Y. Kohashi, A. Matsukawa, I. Murata, *Chem. Lett.* 1982, 1843; K. Nishino, S. Yano, Y. Kohashi, K. Yamamoto, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5059; K. Yamamoto, S. Yamazaki, Y. Kohashi, I. Murata, Y. Kai, K. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3195.
- [4] G. Märkl, H. Schubert, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1273; G. Märkl, G. Dannhardt, *ibid.* 1973, 1455.
- [5] G. Märkl, W. Burger, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2545.
- [6] K. Dehmlow, M. Lissel, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 1.
- [7] F. Bohlmann, *Chem. Ber.* 86 (1953) 63.
- [8] **2a**, schwach gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 121\text{--}121.5^\circ\text{C}$ (aus *n*-Hexan); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.42$ (d, $^4J(\text{PH}) = 1.13$ Hz, *t*Bu), 5.73 (dd, $^3J(\text{PH}) = 5.30$, $^3J(\text{HH}) = 7.70$ Hz, =CH), 10.39 (dd, $^3J(\text{HH}) = 7.70$, $^4J(\text{PH}) = 0.34$ Hz, CHO; nach den Befunden des NOE-Differenzspektrums ist **2a** (*E,E*)-konfiguriert. - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.28$. - IR (KBr): $\nu(\text{CH}) = 3060, 3080$, $\nu(\text{C-H in CHO}) = 2760, 2890$; $\nu(\text{CO}) = 1655, 1665\text{ cm}^{-1}$. - MS (70 eV); m/z 330 (M^\oplus , 59%), 315 ($M^\oplus - \text{CH}_3$, 100), 301 ($M^\oplus - \text{CHO}$, 21), 287 ($M^\oplus - \text{CH}_3 - \text{CO}$, 19), 219

($M^\oplus - \text{Me}_3\text{CC}=\text{CHCHO}$, 68). - UV (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 241\text{ nm}$ ($\epsilon = 13700$), 317 (5720), 371 (2020), 386 (1430).

- [9] P. Welzel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 31 (1983) 814, zit. Lit.
- [10] **3a**: Zur Suspension von TiCl_3 (50 mmol)/Zink-Kupfer-Paar (110 mmol) [9] in siedendem Tetrahydrofuran (THF) wird die Lösung von **2a** (5 mmol) innerhalb von 48 h zugetropft und weitere 3 h zum Sieden erhitzt. Nach Filtration, Abziehen des Solvens und Extraktion mit Ether erhält man ein gelbes Öl. Chromatographie an SiO_2 (Petrolether/Ether 4:1) und Destillation im rotierenden Kugelrohr bei $90^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr liefert ein farbloses, kristallines Produkt, $\text{Fp} = 78\text{--}80^\circ\text{C}$, bei dem es sich überraschenderweise um *p*-Di-*tert*-butylbenzol handelt (Ausbeute 4%); bei $130\text{--}150^\circ\text{C}$ geht **3a** als schwach gelbes, viskoses Öl über, das durch HPLC (LiChrosorb, Si 100, Merck, Partikelgröße 10 μm , Säulenlänge 25 cm, Laufmittel wasserfreies *n*-Hexan) gereinigt wird, Ausbeute 8–10%, farblose Kristalle, $\text{Fp} = 62\text{--}63^\circ\text{C}$. - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.40$ (s, *t*Bu), 6.89 (AA'XX'Y-System, nach Laocoon-Lame gerechnet, $^3J(\text{PH}) = 10.0$, $^3J(\text{H3H4})(\text{H5H6}) = 6.50$, $^4J(\text{H3H5})(\text{H4H6}) = 0.05$, $^5J(\text{H3H6}) = 1.28$ Hz, Ring-H3(H6)), 6.07 ($^4J(\text{PH}) = 0.5$, $^3J(\text{H4H5}) = 11.80$ Hz, H4(H5)), 7.02 (s, C_6H_5), 7.05 (s, C_6H_5). - $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.46$ ($^3J(\text{PC}) = 9.98$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.01 ($^2J(\text{PC}) = 31.69$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 152.08 ($^1J(\text{PC}) = 21.13$ Hz, $\text{C2}(\text{C7})$), 131.13 ($^2J(\text{PC}) = 6.46$ Hz, $\text{C3}(\text{C6})$ [C4(C5)]), 129.71 ($^3J(\text{PC}) = 15.26$ Hz, $\text{C4}(\text{C5})$ [C3(C6)]), 138.34 ($^2J(\text{PC}) = 16.0$ Hz, C8), 129.69; 126.58 (3.52 Hz), 125.61 (C9, C10, C11). - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -41.3$. - UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 220\text{ nm}$ ($\epsilon = 44530$); 255 (19950); 294 (7230). - IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{H}) = 3080, 3060, 3020\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1610, 1590$. - MS (70 eV): m/z 298 (M^\oplus , 100%), 283 ($M^\oplus - \text{CH}_3$, 38), 255 ($M^\oplus - \text{C}_3\text{H}_7$, 77), 242 ($M^\oplus - \text{C}_4\text{H}_9$, 35), 241 ($M^\oplus - \text{C}_4\text{H}_9$, 41), 109 (PhPH^\oplus , 47), 108 (PhP^\oplus , 36). Hochauflösung: $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{P}$; $M(\text{ber.}) = 298.18504$; $M(\text{gef.}) = 298.18436$.

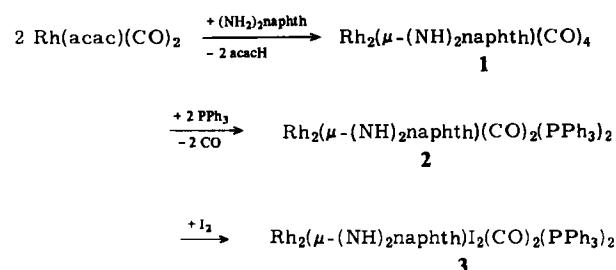
[11] H. Günther, H. H. Hinrichs, *Tetrahedron Lett.* 1966, 787.

Di(μ -amido)dirhodium-Komplexe und Struktur von $[\text{Rh}_2(\mu\text{-(NH)}_2\text{naphth})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$

Von Luis A. Oro*, Maria J. Fernández, Javier Modrego, Concha Foces-Foces und Felix H. Cano

Zweikernige Übergangsmetallkomplexe sind in den letzten Jahren intensiv untersucht worden^[1]. Bei unseren Studien über die Verwendung von Stickstoff-Donorliganden zur Herstellung zwei- oder mehrkerniger Rhodium-Komplexe^[2] fanden wir jetzt einen einfachen Zugang zu Di(μ -amido)dirhodium-Komplexen. Amido-verbrückte Verbindungen sind relativ selten^[3] und di(μ -amido)-verbrückte sind bisher nicht beschrieben worden.

Wir berichten hier über eine neue Klasse zweikerniger Amido-Komplexe, die deprotoniertes 1,8-Diaminonaphthalin $[(\text{NH})_2\text{naphth}]^{2-}$ als verbrückenden bis- η^2 -Liganden enthalten. Die isolierbaren Komplexe 1–3^[4] wurden nach Schema 1 hergestellt^[5].



Schema 1.

* Prof. Dr. L. A. Oro, Dr. M. J. Fernández, Dipl.-Chem. J. Modrego
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Zaragoza
50009 Zaragoza (Spanien)
Dr. C. Foces-Foces, Dr. F. H. Cano
Departamento de Rayos-X, Instituto Rocasolano, C.S.I.C.
Serrano 119, Madrid-6 (Spanien)

Der Komplex **1** weist laut IR-Spektrum C_{2v} -Symmetrie auf; die IR-Spektren von **2** und **3** zeigen je eine breite $\nu(\text{CO})$ -Bande, deren Verschiebung ($\Delta\nu(\text{CO}) = 70 \text{ cm}^{-1}$) mit einer oxidativen Addition von I_2 an beide Rh-Zentren unter Bildung einer Rh–Rh-Bindung in Einklang ist.

Nach einer Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse^[6] ist **3** der erste Komplex, in dem eine Rh–Rh-Bindung von einem Di(μ -amido)-Liganden überbrückt ist (Abb. 1). Der zweikernige Cluster hat keine kristallographische Symmetrie. Durch den μ -Amidoliganden ließe sich eine Spiegelebene legen, wenn die Ligandensätze in den beiden Molekülen um etwa 120° gegeneinander verdreht wären. Interessant sind der kurze Rh–Rh-Abstand ($2.540(1) \text{ \AA}$) und die kleinen Rh–N–Rh-Winkel ($75.5(4)$ und $74.5(4)^\circ$). Die Abstände Rh–N betragen $2.078(12)$, $2.072(10)$, $2.081(12)$

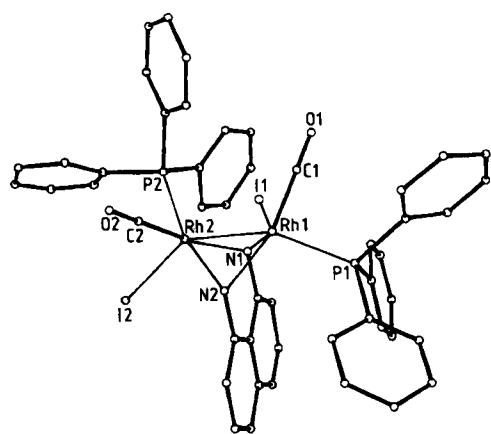


Abb. 1. Struktur von $3 \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA], Torsionswinkel [$^\circ$]: Rh1–C1 $1.831(23)$, Rh1–I1 $2.692(2)$, Rh1–P1 $2.374(4)$, Rh2–C2 $1.806(17)$, Rh2–I2 $2.742(1)$, Rh2–P2 $2.307(4)$; I1–Rh1–Rh2–I2 $-127.1(1)$; siehe auch Text.

und $2.117(12) \text{ \AA}$ und sind mit Bindungslängen in ähnlichen amido-verbrückten Pt^{II} -Komplexen^[3] vergleichbar.

Eingegangen am 16. Juli 1984 [Z 928]

[1] Siehe z. B.: Proceedings of the EUCHEM Conference, the Challenge of Polynuclear Inorganic Compounds, *Inorg. Chim. Acta* 1982, 62.

[2] L. A. Oro, M. A. Ciriano, B. E. Villarroya, A. Tiripicchio, F. J. Lahoz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 521.

[3] M. K. Cooper, P. V. Stevens, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 553.

[4] **1**: Eine Lösung von $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (200 mg, 0.77 mmol) und $1,8\text{-(NH}_2)_2\text{naphth}$ (203 mg, 0.77 mmol) in CH_2Cl_2 wird 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Lösung und Zugabe von Et_2O fallen gelbe Kristalle aus, die abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Ausbeute 135 mg (74%); IR ($\nu(\text{CO})$, CH_2Cl_2): 2070, 2050, 1995 cm^{-1} . – **2**: Eine Lösung von 125 mg (0.26 mmol) **1** in CH_2Cl_2 wird mit 138 mg (0.52 mmol) PPh_3 umgesetzt (0.5 h, Raumtemperatur). Bei Zugabe von Et_2O fallen gelbe Kristalle aus, die abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Ausbeute 186 mg (75%); IR ($\nu(\text{CO})$, CH_2Cl_2): 1950 cm^{-1} . – **3**: Eine Lösung von 180 mg (0.19 mmol) **2** in CH_2Cl_2 wird mit 48 mg (0.19 mmol) I_2 umgesetzt (0.5 h, Raumtemperatur). Bei Zugabe von Et_2O fallen violette Kristalle aus, die abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Ausbeute 182 mg (80%); IR ($\nu(\text{CO})$, CH_2Cl_2): 2020 cm^{-1} . Von allen Verbindungen liegen Elementaranalysen (C, H, N) und Molmassenbestimmungen vor.

[5] Diese Synthesestrategie könnte Bedeutung für die Synthese zweikerniger Metallkomplexe haben.

[6] Röntgen-Strukturanalyse von $3 \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$: P_1 , $a = 18.3812(29)$, $b = 13.2529(18)$, $c = 10.4947(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 102.861(11)$, $\beta = 100.996(12)$, $\gamma = 71.065(12)^\circ$, $V = 2339.1(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.759 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 179.18 \text{ cm}^{-1}$, Philips PW1100-Diffraktometer, 7873 unabhängige Reflexe,

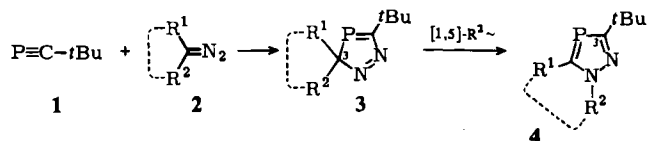
$2\theta < 65^\circ$, Patterson-Methode. Verfeinerung über F_0 -Werte mit Dreiblock-Matrix und anisotropem thermischen Modell für Nicht-H-Atome. $R = 0.074$ für $4632 F_0 > 4.5\sigma(F_0)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), angefordert werden.

[3 + 2]-Cycloadditionsreaktionen eines stabilen Phosphaalkins – Übergang von einfach zu zweifach koordiniertem Phosphor**

Von Wolfgang Rösch und Manfred Regitz*

Das Cycloadditionspotential von Phosphaalkinen ist weitestgehend unerschlossen^[1]. Aus diesem Grunde haben wir das einzige bei Raumtemperatur stabile Phosphaalkin, 2,2-Dimethylpropylidolphosphan („1-Phospha-2-*tert*-butylacetylen“) **1**^[2], zu Cycloadditionen mit 1,3-Dipolen des Diazoalkan-, Azid-, Nitriloxid- und Nitrilimin-Typs herangezogen. Die mit der Umwandlung von einfach zu zweifach koordiniertem Phosphor verbundenen Reaktionen machen eine Vielzahl fünfgliedriger, aromatischer, neuer Phosphorheterocyclen zugänglich.

Diazomethan-Derivate **2a–f** liefern in Ether bei 20°C mit **1** die 1*H*-1,2,4-Diazaphosphole **4a–f**. Nur im Falle von **2e** gelang es, das primär gebildete 3*H*-1,2,4-Diazaphosphol **3e** zu isolieren [$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.50$ (d, 1H, $^2J_{\text{P,H}} = 8.1 \text{ Hz}$, H-3)], das in Lösung zu **4e** isomerisiert. Alle Verbindungen zeigen NH-Absorptionen in den IR- (KBr, $\nu = 3100\text{--}3180$) und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3 , $\delta = 11.8\text{--}13.1$).



	a	b	c	d	e	f	g	h
R ¹	H	Me	<i>t</i> Bu	COPh	CO ₂ Me	POPh ₂		
R ²	H	H	H	H	H	H		

Cycloadditionsreaktionen von Diazomethan-Derivaten an Chlor(α -trimethylsilylbenzyliden)phosphan, („1-Chlor-2-phenyl-2-trimethylsilyl-1-phosphaethen“), die unter Eliminierung von Chlortrimethylsilan verlaufen^[3], sowie Kondensationsreaktionen von 1,3-Bis(dimethylamino)-2-phosphaallylchloriden mit Hydrazin-Derivaten^[4] führen auf unabhängigen Wegen in die gleiche Heterocyclenreihe. Im Falle von α -Diazocarbonylverbindungen wie **2g,h** folgt der Bildung von **3g,h** die rasche sigmatrope [1,5]-Verschiebung der Acylgruppe zu den anellierten Diazaphospholen **4g,h**^[5].

Die Diazaphosphole sind durch ^{31}P - sowie ^{13}C -NMR-Signale (für C-3 und C-5) gekennzeichnet (Tabelle 1). Die Größe der Phosphorkopplungen von C-5 schließt eine um-

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. W. Rösch
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: M. Regitz, K. Urgast, G. Maas, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984), im Druck.