

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 $2.078(12)$, $2.072(10)$, $2.081(12)$

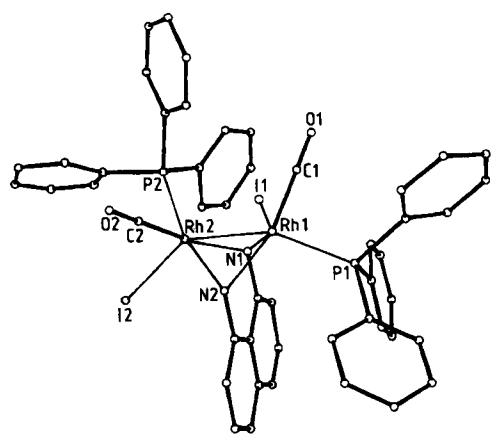


Abb. 1. Struktur von $3 \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA], Torsionswinkel [$^\circ$]: Rh1–C1 $1.831(23)$, Rh1–I1 $2.692(2)$, Rh1–P1 $2.374(4)$, Rh2–C2 $1.806(17)$, Rh2–I2 $2.742(1)$, Rh2–P2 $2.307(4)$; I1–Rh1–Rh2–I2 $-127.1(1)$; siehe auch Text.

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,

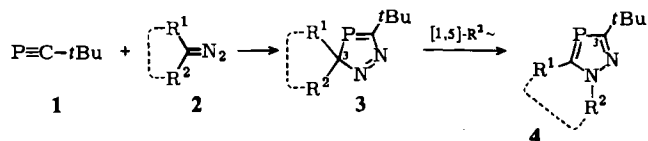
$2\theta < 65^\circ$, Patterson-Methode. Verfeinerung über F_0 -Werte mit Dreiblock-Matrix und anisotropem thermischen Modell für Nicht-H-Atome. $R = 0.074$ für $4632 F_0 > 4.5\sigma(F_0)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 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-Dimethylpropylidindiphosphan („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	POPht 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.

