

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 Spiegel-ebene legen, wenn die Ligandensätze in den beiden Molekülteilen 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 $2.078(12)$, $2.072(10)$, $2.081(12)$

$2\theta < 65^\circ$. Patterson-Methode. Verfeinerung über F_0 -Werte mit Dreiblock-Matrix und anisotropen 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.

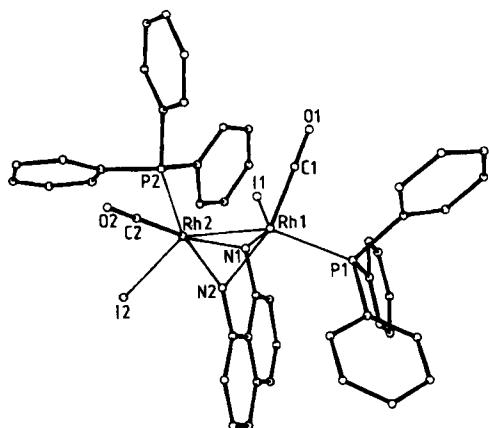


Abb. 1. Struktur von $3 \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA], Torsionswinkel [$^\circ$]: Rh1–C1 1.831(23), Rh1–I1 2.692(2), Rh1–P1 2.374(4), Rh2–C2 1.806(17), Rh2–I2 2.742(1), Rh2–P2 2.307(4); I1–Rh1–Rh2–I2 – 127.1(1); siehe auch Text.

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

Ein gegangen 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 $1,8\text{-}(\text{NH}_2)\text{naphth}$ (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.

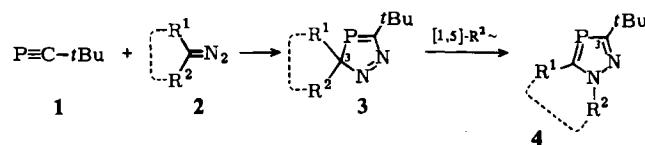
[6] Röntgen-Strukturanalyse von $3 \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$: P_1 , $a = 18.3812(29)$, $b = 13.2529(18)$, $c = 10.4947(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 102.861(11)$, $\beta = 100.996(12)$, $\gamma = 71.065(12)^\circ$, $V = 2339.1(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.759 \text{ g cm}^{-3}$, $Z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

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



	a	b	c	d	e	f	g	h
R^1	H	Me	tertBu	COPh	CO_2Me	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 Diazaphopholen **4g,h**^[5].

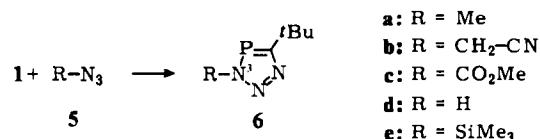
Die Diazaphosphole sind durch ^{31}P - sowie $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale (für C-3 und C-5) gekennzeichnet (Tabelle 1). Die Größe der Phosphorkopplungen von C-5 schließt eine um-

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

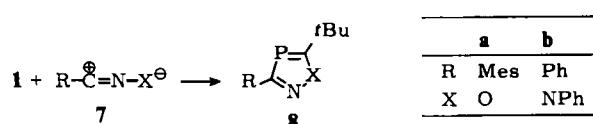
[**] Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 4. Mitteilung.
Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. –
3. Mitteilung: M. Regitz, K. Urgast, G. Maas, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984), im Druck.

gekehrte Dipolorientierung ebenso aus wie die P-Kopplungen mit den 5-ständigen Substituenten [z. B. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): **4a**: $\delta = 8.22$ (d, 1 H, $^{2}\text{J}_{\text{PH}} = 43.6$ Hz, H-5); **4b**: $\delta = 2.55$ (d, 3 H, $^{3}\text{J}_{\text{PH}} = 9.3$ Hz, 5-Me)].

Aziddipole **5a-c,e**, ja selbst Stickstoffwasserstoffssäure **5d** addieren sich glatt in Ether bei 20°C an **1** zu **3H-1,2,3,4-Triazaphospholen 6**; naturgemäß sind die ³¹P-NMR-Signale stark tieffeldverschoben (Tabelle 1).



Aus Phosphorkopplungen mit den ursprünglichen Azidresten lässt sich für **6a-c** die gleiche Regiochemie wie für Diazoalkandipole ableiten und auch eine nachträgliche Substituentenverschiebung ausschließen [z. B. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): **6a**: $\delta = 3.85$ (d, 3 H, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 7.2$ Hz, 3-Me); **6b**: $\delta = 4.73$ (d, 2 H, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 5.8$ Hz, 3-CH₂); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): **6c**: $\delta = 151.3$ (d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 22.0$ Hz, CO)]. An welches N-Atom von **6d** und **6e** Wasserstoff bzw. die SiMe_3 -Gruppe gebunden ist, bleibt offen.



Schließlich gehen auch der Nitriloxid- sowie der Nitril-imin-dipol **7a** bzw. **7b** in Ether bei 20°C mit **1** regiospezifische [3 + 2]-Cycloaddition zu den Phospholen **8a** bzw. **8b** ein, allerdings mit umgekehrter Dipolorientierung; zumindest im Falle von **7a** dürfte dies auf sterischen Einflüssen beruhen (Mes = Mesityl). Schon die ^{31}P -NMR-Signale von **8a** und **b** (Tabelle 1), die im gleichen Bereich wie die der Diazoalkanaddukte **4** liegen, lassen dies eindeutig erkennen.

Tabelle 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und charakteristische NMR-Daten der Phosphole 4, 6 und 8.

Pro- dukt	Ausb. [%]	Fp [°C]	Kp [°C/mbar]	31P-NMR		13C-NMR [d]	
				[a]	[b]	[c]	C-3
4a	93	74		77.36		189.95 (61.26)	160.81 (59.09)
4b	92	122		75.32		191.37 (61.48)	173.39 (54.95)
4c	93	184		67.62		189.93 (60.50)	189.93 (60.50) [e]
4d	92	107		105.94		— [f]	— [f]
4e	86	135		97.58		192.13 (61.0)	164.91 (60.14)
4f	76	215		110.81		— [f]	— [f]
4g	82	78		90.51		185.07 (51.84)	190.85 (66.46)
4h	83	167		98.20		174.22 (47.3)	192.12 (64.1)
6a	91	48/3 · 10 ⁻³		173.48		—	198.25 (54.85)
6b	86	72/3 · 10 ⁻³		175.75		—	199.37 (55.15)
6c	92	41		177.06		—	200.60 (56.6)
6d	83	76		160.74		—	— [f]
6e	74	50/10 ⁻³		183.18		—	— [f]
8a	67	42		76.94		179.87 (61.42)	226.53 (67.07)
8b	72	105		86.64		174.37 (54.43)	190.39 (57.21)

[a] Nach Umkristallisation aus *n*-Pentan (4a–g), Tetrahydrofuran (4h), Cyclopentan (8b) oder Kugelrohrdestillation (6a–e, 8a): alle Verbindungen bis auf 4h (orange) sind farblos und an der Luft stabil. [b] Osentemperatur. [c] CDCl₃, 85proz. H₃PO₄ (extern). [d] CDCl₃, TMS (intern), mit Angabe von ¹J(P,C) [Hz] in Klammern. [e] Die Identität beider Absorptionen zeigt die Elektronendelokalisierung im Ring an und weist auf einen schnellen Positionswechsel des Wasserstoffs zwischen den beiden Stickstoffatomen hin. [f] Nicht gemessen.

Benzylidinphosphan ($P\equiv C-Ph$) addiert Chlorwasserstoff, anders als Nitrile, unter Bildung von Benzyliden(chlor)phosphan^[6]; im gleichen Sinne findet auch die Cycloaddition von **2** und **5** an **1** statt. Die außerordentliche Cycloadditionsbereitschaft des Phosphaalkins **1** ist mit der elektronenärmeren Acetylene vergleichbar und hebt sich drastisch von der Trägheit der Nitrilgruppe ab^[7].

Arbeitsvorschrift

4e: Zur Lösung von 550 mg (5.5 mmol) 1 in 10 mL Ether (wasserfrei) tropft man unter Argon bei Raumtemperatur 500 mg (5.0 mmol) 2e in 5 mL Ether (wasserfrei). Nach der Reaktion (2 h, IR-Kontrolle) wird eingedampft und der Rückstand aus n-Pentan bei -30°C umkristallisiert. Ausbeute 860 mg (86%) farblose Kristalle vom $\text{Fp} = 135^{\circ}\text{C}$.

Eingegangen am 23. Juli 1984 [Z 934]

- [1] Uns ist nur die Umsetzung von α -Pyronen bzw. Cyclopentadienonen mit Chlor(α -trimethylsilylbenzyliden)phosphan bzw. dem hieraus „in situ“ erzeugten Benzylidinphosphan ($P=C-Ph$) bekannt, die ohne Isolierung primärer Cycloaddukte zu Phosphininen führt: G. Märkl, G. Yu Jin, E. Silberezin, *Angew. Chem.* 94 (1982) 383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 370; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 881.
 - [2] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16.
 - [3] G. Märkl, I. Trötsch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 11.
 - [4] A. Schmidpeter, A. Willhalm, *Angew. Chem.* 96 (1984) 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 11; 4c wurde auch auf diesem Wege erhalten.
 - [5] Entsprechende Reaktionen mit Acetylenen siehe M. Martin, M. Regitz, *Liebigs Ann. Chem.* 1974, 1702.
 - [6] Vgl. die Zusammenfassung: R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.
 - [7] Siehe zum Beispiel M. Regitz, H. Heydt in A. Padwa: *1,3-Dipolar Cyclo-addition Chemistry*, Vol. 1, Wiley, New York 1984, S. 533ff.

1*H*-1,2,4-Diazaphosphole durch [3 + 2]-Cycloaddition von Diazoalkanen an Phosphaalkene

Von Gottfried Märkl* und Irene Trötsch

Cycloadditionen an offenkettige, nicht mesomeriestabilisierte Phosphaalkene finden zunehmendes Interesse. Wir konnten zeigen, daß Chlor(α -trimethylsilylbenzyliden)phosphan (1-Chlor-2-phenyl-2-trimethylsilyl-1-phosphaethen) **1^[1]** als Dienophil mit α -Pyronen und Cyclopentadienonen über [4+2]-Cycloadditionen zu Phosphininen reagiert (die intermediäre Bildung von 2-Phenyl-1-phosphaethin ($P\equiv C-Ph$) ist hierbei nicht auszuschließen)^[2]. Appel et al.^[3] berichteten über die Diels-Alder-Reaktion von 1-Alkoxy-2-phenyl-2-trimethylsilyl-1-phosphaethen mit 2,3-Dimethylbutadien, während 1-Mesityl-2,2-diphenyl-1-phosphaethen – wohl aus sterischen Gründen – nicht mehr als Dienophil reagierte^[4].

Durch die erste [8 + 2]-Cycloaddition von 1 an 8-Methoxyheptafulven wurde erstmals ein 2-Phosphaazulen zugänglich^[5]. [3 + 2]-Cycloadditionen von PC-Doppelbindungen in 1,2,3-Diazaphospholen mit 1,3-Dipolen (Diazoalkanen^[6], Nitriloxiden^[7], Nitriliminen^[8], Aziden^[9]) wurden in den letzten Jahren mehrfach untersucht.

Die Dipolarophil-Reaktivität der Phosphaalkene ist – wohl aufgrund der Polarität der P=C-Bindung – sehr viel stärker ausgeprägt als ihre Dien-Reaktivität. Nach *Bickelhaupt* et al.^[4] reagiert 1-Mesyl-2,2-diphenyl-1-phosphaethen mit Phenylazid bzw. Diphenyldiazomethan zu 4,5-

[*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. I. Trötsch
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg