

Tabelle 2. Borandiylbis(triphenylphosphonioalkanide) 7 und Triphenylphosphonio-1-[chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]alkanide 5.

	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup> [a]	R <sup>4</sup>	Ausb. [%]	NMR (δ) <sup>31</sup> P [b]	<sup>11</sup> B [c]	Weg
7a	H	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	94.4	+17.37	+52.25	A, B
7b	H	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	82.8	+21.07, +15.62	+49.2	A
7b	CH <sub>3</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	76.7			A
7c	H	Thexyl	H	89.8	+15.92	+44.13	A, B
7d	H	TMP	H	79.8	+11.64, +16.0	+45.57	A
5e	CH <sub>3</sub>	TMP	—	90	+28.6	+40.9	
5f	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	TMP	—	85	+27.6	+40.9	

[a] TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino. [b] In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externer Standard. [c] In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> als externer Standard.

### Arbeitsvorschrift

7, R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>, Weg ⓑ: 4 mmol 1, R<sup>2</sup>=H, werden in ca. 100 mL Benzol aufgelöst und mit einem mmol 2 versetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Phosphoniumsalz 6 abgesaugt. Das orange bis rote Filtrat wird auf ca. ein Viertel eingeeengt und danach langsam mit ca. 50 mL Hexan überschichtet. Man läßt etwa 12 h stehen, saugt dann die Kristalle des Bisylids 7 ab und trocknet sie 10 h an der Ölpumpe bei Raumtemperatur.

Eingegangen am 3. Februar 1986 [Z 1650]

- [1] H. J. Bestmann, T. Arenz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 381.  
 [2] H. J. Bestmann, T. Arenz, unveröffentlicht; T. Arenz, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1985.  
 [3] Vgl. dazu: R. Köster in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. X111/3b, Thieme, Stuttgart 1982, S. 702 ff.  
 [4] Zur Reduktion vgl.: D. Seyferth, S. O. Grim, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1613.  
 [5] a) M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 367; b) H. J. Bestmann, G. Günther, unveröffentlicht; G. Günther, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1985.  
 [6] H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 89 (1977) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 349.

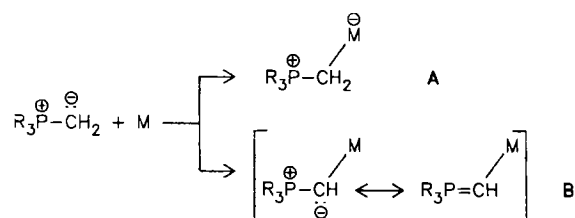
### Ein polyfunktionelles Dittitanacyclobutan

Von Hubert Schmidbaur\*, Reinhard Pichl und Gerhard Müller

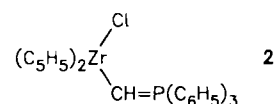
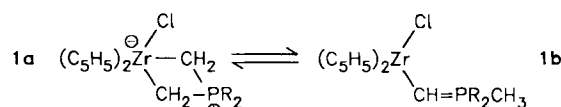
Während die Chemie der Metallkomplexe von Phosphor-Yliden (Typ A) sich zu einem rasch wachsenden Forschungsgebiet<sup>[1]</sup> mit wichtigen Anwendungen<sup>[2]</sup> entwickelt hat, ist die Chemie metallsubstituierter Ylide (Typ B) vergleichsweise wenig untersucht. Alle genauer studierten

[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. R. Pichl, Dr. G. Müller  
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

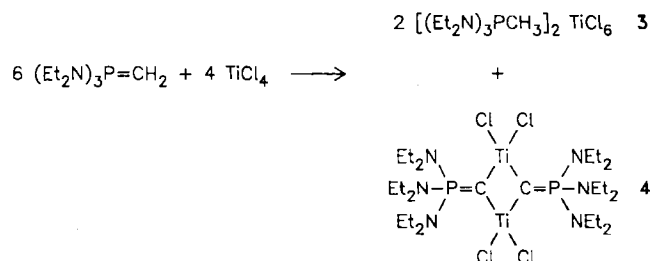
Beispiele leiten sich von den elektronenarmen Elementen des p- und d-Blocks ab<sup>[3]</sup>.



Mit elektronenreichen Metallzentren, wie den späten Übergangselementen in niedrigen Oxidationsstufen, scheinen überhaupt keine Verbindungen des Typs B zugänglich zu sein: Alle Versuche führten nur zu isomeren Produkten<sup>[1]</sup>. Aber selbst bei den frühen Übergangsmetallen ist eine Prototropie von einem Rest R der R<sub>3</sub>P-Gruppe zum anionischen Ylid-Zentrum unter Bildung einer zweiten Metall-C-Bindung möglich: So wird z. B. beim Zirkonium-Komplex 1 (R=N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) in Lösung eine Gleichgewichtsmischung von 1a/b gefunden. Nur wenn es keine aciden H-Atome in α-Stellung zum P-Atom gibt (z. B. in 2), liegt der Komplex ausschließlich als Ylid vor<sup>[4]</sup>.



Durch sperrige Diethylaminogruppen am P-Atom ist es jetzt sogar gelungen, beide H-Atome am Ylid-C-Atom durch Ti-Atome zu substituieren: Bei der Umsetzung von (Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> mit TiCl<sub>4</sub> in Diethylether entsteht unter sofortiger Violettfärbung das Bis(phosphoranyliden)dittitanacyclobutan 4 in über 70% Ausbeute. Die Stöchiometrie der Umylidierung wird erst mit dem als Nebenprodukt gebildeten Tris(diethylamino)methylphosphonium-hexachlorotitanat 3 verständlich (Ausbeute 80%). Das analoge Hexachlorozirkonat wurde kürzlich durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert<sup>[5]</sup>.



Das cyclische Doppel-Ylid 4 ist auch in wenig polaren Solventien gut löslich. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von 4 in Benzol zeigt ein Singulett bei δ=26.22. Aus dem <sup>1</sup>H- und dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum folgt die Äquivalenz aller 12 Ethylgruppen<sup>[6]</sup>. Das Signal der Ylid-C-Atome war nicht sicher lokalisierbar. Bei -78°C bilden sich aus Toluol schwarzviolette Kristalle, deren Röntgenbeugungsanalyse die in Abbildung 1 gezeigte zentrosymmetrische Molekülstruktur ergab<sup>[7]</sup>.

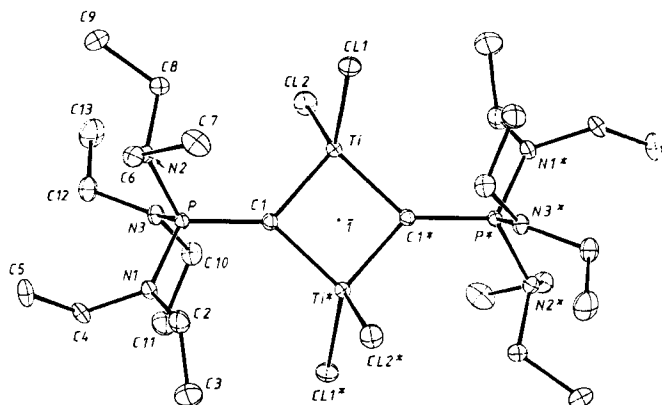


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti-C1 2.278(1), Ti-Cl2 2.280(1), Ti-C1 1.957(2), Ti-C1\* 1.957(2), P-C1 1.729(2), P-N1 1.656(2), P-N2 1.665(2), P-N3 1.644(2); C11-Ti-Cl2 110.69(3), C11-Ti-C1 116.32(7), C11-Ti-C1\* 113.12(7), C12-Ti-C1 110.76(7), C12-Ti-C1\* 117.04(7), C1-Ti-C1\* 87.27(9), Ti-C1-Ti\* 92.73(9), Ti-C1-P 128.0(1), Ti\*-C1-P 136.9(1).

Wichtigstes Detail dieser Struktur mit fast planarem PCTi<sub>2</sub>CP-Gerüst sind vier gleiche, auffallend kurze Ti-C-Abstände von 1.957(2) Å. Dieser Befund kann mit der Delokalisierung der negativen Ladung des Ylid-C-Atoms in den Ti<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Vierling erklärt werden. Die vier Cl-Atome sind nicht völlig symmetrisch zum Vierling angeordnet, was unter anderem aus den deutlich verschiedenen C1-Ti-Cl(2)-Winkeln hervorgeht. Der leicht zugängliche Komplex 4 ist Ausgangspunkt für mannigfaltige chemische Reaktionen.

Eingegangen am 24. Januar 1986 [Z 1638]

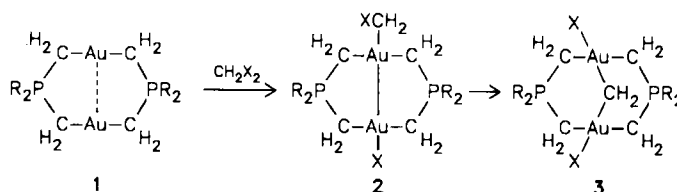
- [1] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907; W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* 48 (1983) 1; L. Weber in F. R. Hartley, S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Wiley, Chichester 1982, S. 91.
- [2] W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 466; W. Keim, A. Behr, B. Limbäcker, C. Krüger, *ibid.* 95 (1983) 505 bzw. 22 (1983) 503; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 655; K. A. Ostojka Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* 97 (1985) 610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 599.
- [3] Ylide mit Substituenten aus den Hauptgruppen des Periodensystems: H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 62; *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 205; Derivate der frühen Übergangselemente: a) H. Schmidbaur, W. Scharf, H.-J. Füller, *Z. Naturforsch. B32* (1977) 858; b) H. Schmidbaur, R. Pichl, *ibid.* 40 (1985) 352; c) J. C. Baldwin, N. L. Keder, C. E. Strouse, W. C. Kaska, *ibid.* 35 (1980) 1289; d) K. I. Gell, J. Schwartz, *Inorg. Chem.* 19 (1981) 3207; e) G. W. Rice, G. B. Ansell, M. A. Modrick, S. Zentz, *Organometallics* 2 (1983) 154; f) G. Erker, P. Czisch, C. Krüger, J. M. Wallis, *ibid.* 4 (1985) 2059; g) R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3589; 100 (1978) 5562; *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2466; 19 (1980) 2564.
- [4] Siehe dazu [3a-f]; unveröffentlichte Ergebnisse (R. Pichl, München 1985) sind damit ebenfalls in Einklang.
- [5] H. Schmidbaur, R. Pichl, G. Müller, *Z. Naturforsch. B41* (1986) 395.
- [6] **Arbeitsvorschrift:** Zu einer Lösung von 5 mL (4.76 g, 18.2 mmol) (Et<sub>3</sub>N)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> in 30 mL Diethylether werden bei Raumtemperatur 1.33 mL (2.30 g, 12.1 mmol) TiCl<sub>4</sub> (gelöst in 20 mL Toluol) langsam zugegeben. Es tritt sofort Violettfärbung auf. Beim Abkühlen des Reaktionsgemischs auf -78°C fällt 3 aus (Ausbeute 3.8 g, 79%), das abfiltriert und mit Toluol gewaschen wird. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert (1.6 g, 69%). Das Produkt 4 ergab korrekte Elementaranalysen, Zers.-Temp. = 180°C. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.07 (t, <sup>3</sup>J(H(HCCH)) = 7.2 Hz; CH<sub>3</sub>), 3.04 (dq, <sup>3</sup>J(PNCH) = 10.4 Hz; CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 36.22 (d, <sup>3</sup>J(PC) = 17 Hz; CH<sub>3</sub>), 62.2 (d, <sup>3</sup>J(PC) = 2.4 Hz; CH<sub>2</sub>). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 26.22 (s). - <sup>3</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.12 (t, <sup>3</sup>J(HCCH) = 7.4 Hz; CH<sub>3</sub>), 2.45 (d, <sup>2</sup>J(PCH) = 12.2 Hz; CH<sub>3</sub>P), 3.01 (dq, <sup>3</sup>J(PNCH) = 10.8 Hz; CH<sub>2</sub>). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 58.9 (s).
- [7] Kristallstrukturdaten: orthorhombisch, *Pbca* (Nr. 61), *a* = 14.827(1), *b* = 16.399(1), *c* = 16.223(1) Å, *V* = 3944.6 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *ρ*<sub>calc</sub> = 1.273 g cm<sup>-3</sup>, *μ* = 7.8 cm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 1600, 5723 unabhängige Reflexe, 3388 beobachtet mit *I* > 2.0 σ(*I*). ((θ-2θ)-Scan, Δω = 1.0 + 0.35 tan θ, (sin θ/λ)<sub>max</sub> = 0.713, *hkl* + 20, + 23, + 22, MoKα, λ = 0.71069 Å, *T* = 22°C, CAD4). Direkte Me-

thoden (MULTAN 82), *R* = 0.041, *R*<sub>w</sub> = 0.052, GOF: 1.32 für 181 verfeinerte Parameter (anisotrop, H konstant, SDP-PLUS), Δ*ρ*<sub>min</sub>(max) = 0.35 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51739, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Methylen-verbrückte zweikernige Gold(III)-Komplexe mit terminalen und verbrückenden Ylid-Liganden\*\*

Von Hubert Schmidbaur\* und Christoph Hartmann

Cyclische Au<sup>I</sup>-Ylid-Komplexe 1<sup>[1-3]</sup> sind wichtige Modellverbindungen für die oxidative Addition von Alkylhalogeniden an mehrkernige Metallkomplexe<sup>[4,5]</sup>. Spektroskopische Befunde und Strukturdaten sprechen für eine Au...Au-Wechselwirkung in 1, die es ermöglicht, beide Metallatome leicht in die ungewöhnliche Oxidationsstufe +II überzuführen. Sowohl Monohalogenalkane als auch geminale Di- und Trihalogenalkane, ja sogar Tetrahalogenmethane addieren sich so an das Ringsystem, daß zunächst eine echte transannuläre Metall-Metall-Bindung entsteht (2), die bei Polyfunktionalität des Halogenalkans in einem Folgeschritt zugunsten einer Methylen-Brücke aufgegeben wird (3)<sup>[6]</sup>. Mitunter sind diese Prozesse teilweise reversibel: So kann nach Methylierung der Goldatome in 3 bei der Thermolyse Propan abgespalten werden<sup>[6]</sup>.



Wir haben nun versucht, die Substituenten X in 3 durch Phosphor-Ylide zu ersetzen, um zu kationischen Komplexen zu gelangen, die mit Ausnahme der CH<sub>2</sub>-Brücke nur onium-stabilisierte Au-C-Bindungen enthalten. Bei der Thermolyse einkerniger, kationischer Au<sup>III</sup>-Komplexe hatten sich die nicht-ylidischen Au-C-Bindungen als die labileren erwiesen [Gl. (a)]<sup>[7]</sup>.



Die Umsetzungen von 3a (R = Me, X = I) und 3b (R = Ph, X = Br) mit MePh<sub>2</sub>P=CH<sub>2</sub><sup>[8]</sup> bzw. Me<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub><sup>[9]</sup> ergeben glatt und in guten Ausbeuten die Produkte der doppelten Substitution 5a bzw. 5b. Bei 1:1-Stöchiometrie können auch die Zwischenstufen 4a bzw. 4b beobachtet werden<sup>[10]</sup>.

5a,b sind farblose, luftstabile, in Chloroform und Methanol lösliche, in Diethylether, Toluol und Pentan aber unlösliche Salze. Da die Strukturen von 1-3 bekannt sind<sup>[4,5]</sup>, kann die Konstitution von 5a,b leicht aus analytischen und spektroskopischen Daten abgeleitet werden: Die Signale der hochaufgelösten <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-

[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. C. Hartmann  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG und der Degussa AG gefördert.