

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

| R^1 | R^3 [a] | R^4 | Ausb. [%] | ³¹ P [b] | NMR (δ) | Weg |
|-------|-------------------------------|----------------------------------|-----------------|---------------------|---------------------|-------------|
| | | | | | ¹¹ B [c] | |
| 7a | H | c-C ₆ H ₁₁ | H | 94.4 | +17.37 | +52.25 A, B |
| 7b | H | c-C ₆ H ₁₁ | CH ₃ | 82.8 | +21.07, +15.62 | +49.2 A |
| 7b | CH ₃ | c-C ₆ H ₁₁ | 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 ₃ | TMP | — | 90 | +28.6 | +40.9 |
| 5f | C ₂ H ₅ | TMP | — | 85 | +27.6 | +40.9 |

[a] TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino. [b] In C₆D₆, H₃PO₄ als externer Standard. [c] In C₆D₆, BF₃·OEt₂ als externer Standard.

Arbeitsvorschrift

7, $R^1=R^4$, Weg ②: 4 mmol 1, $R^2=H$, 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 eingeeignet 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 Ölspalte 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. X/II/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.

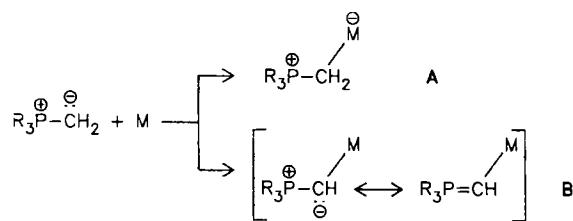
Ein polyfunktionelles Dititanacyclobutan

Von Hubert Schmidbaur*, Reinhard Pichl und Gerhard Müller

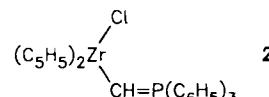
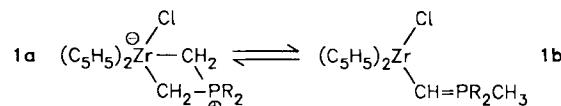
Während die Chemie der Metallkomplexe von Phosphor-Yilden (Typ A) sich zu einem rasch wachsenden Forschungsgebiet^[1] mit wichtigen Anwendungen^[2] entwickelt hat, ist die Chemie metallsubstituierter Ylide (Typ B) vergleichsweise wenig untersucht. Alle genauer studierten

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

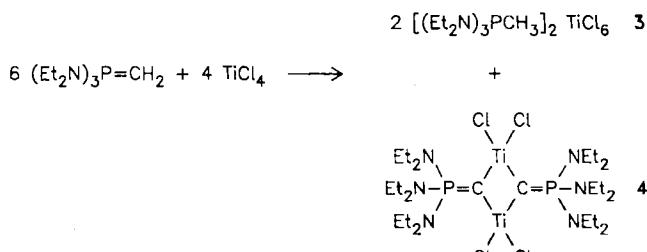
Beispiele leiten sich von den elektronenarmen Elementen des p- und d-Blocks ab^[3].



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^[1]. Aber selbst bei den frühen Übergangsmetallen ist eine Prototropie von einem Rest R der R_3P -Gruppe zum anionischen Ylid-Zentrum unter Bildung einer zweiten Metall-C-Bindung möglich: So wird z. B. beim Zirconium-Komplex 1 ($R=N(C_2H_5)_2$) 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^[4].



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 $(Et_2N)_3P=CH_2$ mit $TiCl_4$ in Diethylether entsteht unter sofortiger Violettfärbung das Bis(phosphoranylidene)dititanacyclobutan 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 Hexachlorozirconat wurde kürzlich durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert^[5].



Das cyclische Doppel-Ylid 4 ist auch in wenig polaren Solventien gut löslich. Das $^{31}P(^1H)$ -NMR-Spektrum von 4 in Benzol zeigt ein Singulett bei $\delta=26.22$. Aus dem 1H - und dem ^{13}C -NMR-Spektrum folgt die Äquivalenz aller 12 Ethylgruppen^[6]. 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^[7].

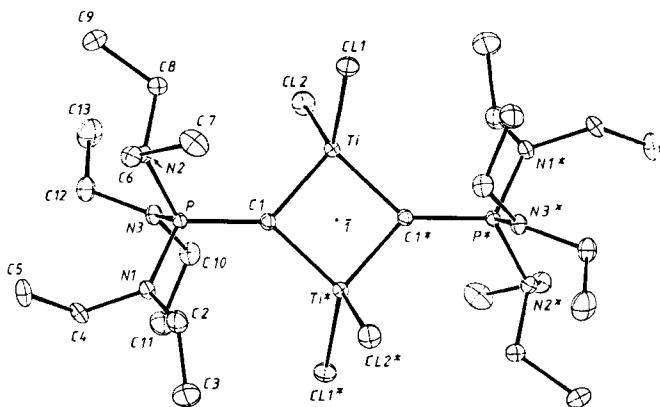


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti-C11 2.278(1), Ti-C12 2.280(1), Ti-C 1.957(2), Ti-C1* 1.957(2), P-C1 1.729(2), P-N1 1.656(2), P-N2 1.665(2), P-N3 1.644(2), C11-Ti-C12 110.69(3), C11-Ti-C1 116.32(7), 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_2CP -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_2C_2 -Vierring erklärt werden. Die vier Cl-Atome sind nicht völlig symmetrisch zum Vierring angeordnet, was unter anderem aus den deutlich verschiedenen C1-Ti-C11(2)-Winkeln hervorgeht. Der leicht zugängliche Komplex 4 ist Ausgangspunkt für mannigfaltige chemische Reaktionen.

Eingegangen am 24. Januar 1986 [Z 1638]

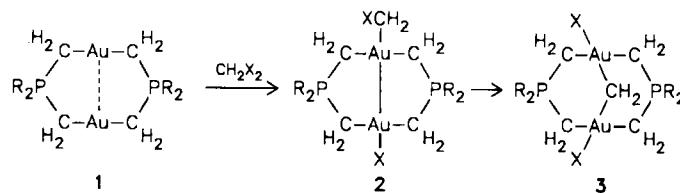
- [1] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907; W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* 48 (1983) 1; L. Weber in F. R. Hartley, S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Wiley, Chichester 1982, S. 91.
- [2] W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, 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. Ostoja 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. B* 32 (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. B* 41 (1986) 395.
- [6] **Arbeitsvorschrift:** Zu einer Lösung von 5 mL (4.76 g, 18.2 mmol) $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}=\text{CH}_2$ in 30 mL Diethylether werden bei Raumtemperatur 1.33 mL (2.30 g, 12.1 mmol) TiCl_4 (gelöst in 20 mL Toluol) langsam zugegeben. Es tritt sofort Violettfärbung auf. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches 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 . - $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.07$ (t, $^3\text{J}(\text{HCH}) = 7.2$ Hz; CH_3), 3.04 (dq, $^3\text{J}(\text{PNCH}) = 10.4$ Hz; CH_2), $^1\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 36.22$ (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 3.7$ Hz; CH_3), 62.2 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 2.4$ Hz; CH_2), $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 26.22$ (s). - 3: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.12$ (t, $^3\text{J}(\text{HCH}) = 7.4$ Hz; CH_3), 2.45 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 12.2$ Hz; CH_3P), 3.01 (dq, $^3\text{J}(\text{PNCH}) = 10.8$ Hz; CH_2), $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 58.9$ (s).
- [7] Kristallstrukturdaten: orthorhombisch, Pbca (Nr. 61), $a = 14.827(1)$, $b = 16.399(1)$, $c = 16.223(1)$ Å, $V = 3944.6$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.273$ g cm $^{-3}$, $\mu = 7.8$ cm $^{-1}$, $F(000) = 1600$. 5723 unabhängige Reflexe, 3388 beobachtet mit $I > 2.0\sigma(I)$. ($\theta - 2\theta$)-Scan, $\Delta\omega = 1.0 + 0.35 \tan\theta$, $(\sin\theta/2)_{\text{max}} = 0.703$, $hkl + 20$, $+ 23$, $+ 22$, MoK_{α} , $\lambda = 0.71069$ Å, $T = 22^\circ\text{C}$, CAD4). Direkte Me-

thoden (MULTAN 82), $R = 0.041$, $R_{\text{w}} = 0.052$, GOF: 1.32 für 181 verfeinerte Parameter (anisotrop, H konstant, SDP-PLUS), $\Delta\rho_{\text{f},\text{m}}(\text{max}) = 0.35$ eÅ $^{-3}$. 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^1 -Ylid-Komplexe 1^[1-3] sind wichtige Modellverbindungen für die oxidative Addition von Alkylhalogeniden an mehrkernige Metallkomplexe^[4,5]. Spektroskopische Befunde und Strukturdaten sprechen für eine $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -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 transanulare Metall-Metall-Bindung entsteht (2), die bei Polyfunktionalität des Halogenalkans in einem Folgeschritt zugunsten einer Methylen-Brücke aufgegeben wird (3)^[5]. Mitunter sind diese Prozesse teilweise reversibel: So kann nach Methylierung der Goldatome in 3 bei der Thermolyse Propan abgespalten werden^[6].



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_2 -Brücke nur onium-stabilisierte Au-C-Bindungen enthalten. Bei der Thermolyse einkerniger, kationischer Au^{III} -Komplexe hatten sich die nicht-ylidischen Au-C-Bindungen als die labilen erwiesen [Gl. (a)]^[7].



Die Umsetzungen von 3a ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{X} = \text{I}$) und 3b ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{Br}$) mit $\text{MePh}_2\text{P}=\text{CH}_2$ ^[8] bzw. $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ^[9] 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^[10].

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^[4,5], kann die Konstitution von 5a, b leicht aus analytischen und spektroskopischen Daten abgeleitet werden: Die Signale der hochaufgelösten ^1H -, ^{13}C - und ^{31}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.