

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt. **2:** 5.6 g (20.35 mmol) [(cod)₂Ni] und 13.35 g (20.3 mmol) **1** [6] wurden jeweils in 50 mL Toluol gelöst und auf -50°C gekühlt. Die Lösungen wurden unter Röhren vereinigt und ca. 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Toluol wurde im Vakuum abgezogen und der ölige Rückstand in 10 mL CH₂Cl₂ aufgenommen. Nach Filtration wurde das Filtrat bis zur Trübung mit Acetonitril versetzt. In ca. 15 h kristallisierten bei -15°C 4.2 g (32%) **2**.

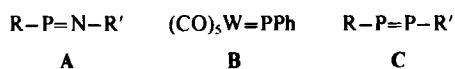
Eingegangen am 6. Mai 1987 [Z 2229]

- [1] a) W. Keim, A. Behr, B. Gruber, B. Hoffmann, F. H. Kowaldt, U. Kürschner, B. Limbäcker, F. P. Sistig, *Organometallics* 5 (1986) 2356; b) W. Keim in T. Keii, K. Soga (Hrsg.): *Catalytic Polymerization of Olefins*, Elsevier, Amsterdam 1986, S. 201.
- [2] W. Keim, *Chem.-Ing.-Tech.* 56 (1984) 850.
- [3] a) W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem.* 93 (1981) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 116; b) G. Fink, V. Möhring, *ibid.* 97 (1985) 982 bzw. 24 (1985) 1001.
- [4] a) R. Appel, W. Schuhm, F. Knoch, *Angew. Chem.* 97 (1985) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 419; b) H. H. Karsch, F. H. Koehler, H. U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3687; c) M. Yoshifuji, I. Shimo, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2495.
- [5] NMR-Daten: ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₁₂): δ = 0.0 (SiMe₃), 1.0–1.8 (tBu und CH₂-Gruppen des Cyclooctenylliganden), 4.35 (äußere allylische CH-Gruppen des Cyclooctenylliganden), 5.35 (mittellständige allylische CH-Gruppe), 7.3–7.8 (Aryl-H). ¹³C-NMR (67.88 MHz, C₆D₁₂): δ = 5.4 (SiMe₃), 18–33 (tBu und CH₂-Gruppen des Cyclooctenylliganden), 66.0 (äußere allylische C-Atome des Cyclooctenylliganden), 100.7 (mittleres allylisches C-Atom des Cyclooctenylliganden), 116–151 (C-Atome des Arylrests und C1).
- [6] R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 619.

[1+4]-Cycloaddition eines Diphosphens an Acrolein; Synthese und Struktur eines Dihydro-1,2λ⁵-oxaphosphols mit exocyclischer P=P-Bindung**

Von Lothar Weber*, Matthias Frebel und Roland Boese

Iminophosphane **A** neigen zur Dimerisierung^[2] und reagieren mit (CF₃)₂CO^[3] zu dreigliedrigen Heterocyclen. Auch der Phosphandiyl-Komplex **B** ist zu dieser „carbenartigen“ Reaktion gegenüber Olefinen und Alkinen befähigt^[4]. Darüber hinaus wurde über die cheletrope [1+4]-Cycloaddition von **B** an Zimtaldehyd berichtet^[4]. Von Diphosphenen **C** war ein solches Verhalten bisher unbekannt. Statt dessen reagieren diese in einer [2+4]-Cycloaddition olefinartig mit Dienen^[5]. Wir berichten hier über die cheletrope [1+4]-Cycloaddition des Übergangsmetall-substituierten Diphosphens **1**^[6] an Acrolein, einen α,β-ungeättigten Aldehyd.

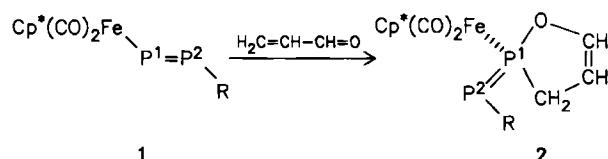


[*] Prof. Dr. L. Weber, Dipl.-Chem. M. Frebel, Dr. R. Boese

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[**] Übergangsmetall-substituierte Diphosphene, II. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der chemischen Industrie gefördert. – 10. Mitteilung: [1].

1 reagiert mit Acrolein (Molverhältnis 1:1) in Benzol bei 0°C zu dem Dihydro-1,2λ⁵-oxaphosphol **2**, das als violetter, diamagnetischer, luftempfindlicher Feststoff isoliert wird. Die ³¹P-NMR-Signale von **1** werden bei der Cyclisierung kräftig zu hohem Feld verschoben ($\Delta\delta_{P^1} = 553.9$, $\Delta\delta_{P^2} = 581.7$ ppm). Die Vergrößerung der Kopplungskonstanten $^1J_{P_1P_2}$ von 594.2 auf 727.5 Hz ist mit einer P=P-Bindung in **2** vereinbar, deren Ylidcharakter jedoch durch die bemerkenswerte Hochfeldverschiebung von P2 ($\delta = -28.2$) angezeigt wird^[7].



Cp* = C₅Me₅, R = 2,4,6-tBu₃C₆H₂

Das [$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$]-Fragment von **2** gibt sich im IR-Spektrum (Pantan) durch zwei starke Banden bei 2018 und 1966 cm⁻¹ zu erkennen. Die Röntgenstrukturanalyse von **2**^[8] zeigt, daß das Ring-P-Atom P1 tetraedrisch verzerrt koordiniert und Teil eines Dihydrooxaphosphols ist (Abb. 1).

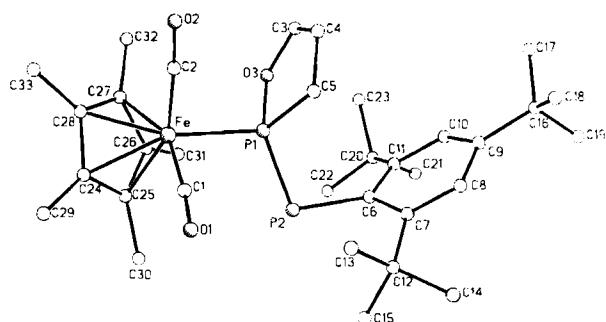


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Fe-P1 224.3(2), Fe-C1 175.0(6), Fe-C2 174.7(6), P1-P2 206.4(2), P1-O3 170.3(5), P1-C5 185.2(7), P2-C6 185.0(5), O1-C1 113.9(7), O2-C2 114.3(8), O3-C3 138.8(11), C3-C4 126.8(12), C4-C5 145.5(11); Fe-P1-P2 111.2(1), Fe-P1-O3 105.9(2), Fe-P1-C5 114.2(2), O3-P1-C5 92.0(3), P1-P2-C6 100.3(2).

Der P1-P2-Abstand in **2** ist mit 206.4(2) pm gegenüber dem in **1** (202.7(1) pm) deutlich größer. Anders als bei **1** liegt C6 in **2** nicht mit Fe, P1 und P2 in einer Ebene, sondern ist um 0.485 Å aus dieser in Richtung C5 herausgedreht (Torsionswinkel Fe, P1, P2, C6 = 164.6°). Der Dihydrooxaphospholring ist um die Achse O3-C5 leicht gefaltet (Diederwinkel 169.7°); er steht nahezu orthogonal zur Ebene Fe, P1, P2 (Interplanarwinkel 94.5°). In P₂H₂ haben n₊- und π-Orbital ähnliche Energie^[9]. Durch die Einführung eines hochnucleophilen Übergangsmetallfragments wird das Energieniveau des n₊-Orbitals relativ zum π-MO offenbar so kräftig angehoben, daß „carbenartige“ Reaktionen möglich sind^[10]. Andere Mechanismen zur Bildung von **2** sind denkbar.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 1.50 g (2.70 mmol) **1** in 10 mL Benzol tropft man bei 0°C unter kräftigem Rühren 0.7 mL einer Lösung von 2 mL frisch destilliertem Acrolein in 8 mL Benzol (2.95 mmol). Danach wird 2 h bei 20°C gerührt, wobei die rotbraune Lösung tiefviolett wird. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der violette, ölige Rückstand wird in 20 mL Pentan aufgenommen. Es wird filtriert und der Filterkuchen bis zur Farblösigkeit mit Pentan extrahiert. Das Filtrat wird auf ca. 10 mL eingeeignet und

bei -28°C aufbewahrt. Hierbei kristallisiert violettes kristallines **2** aus (Ausbeute 0.77 g (47%): $\text{Fp}=151^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 22°C): $\delta=1.38$ (s, 9 H, p -Bu), 1.56 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.86 (m, 1 H, CH_2), 1.92 (s, 9 H, σ -tBu), 2.01 (s, 9 H, σ -tBu), 2.36 (m, 1 H, CH_2), 4.73 (m, 1 H, $=\text{CH}-\text{CH}_2$), 5.95 (m, 1 H, $=\text{CH}-\text{O}$), 7.47 (d, 2 H, $^4J(\text{PC})=4.2$ Hz, m -C-Phenyl). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 22°C): $\delta=9.99$ (d, $^3J(\text{PC})=5.4$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 31.74 (s, p -C(CH_3)₃), 33.04 (d, $^1J(\text{PC})=18.8$ Hz, CH_2), 33.76 (dd, $J(\text{PC})=10.8$ Hz, 2.7 Hz, σ -C(CH_3)), 34.70 (s, σ -C(CH_3)₃), 34.83 (s, p -C(CH_3)₃), 39.00 (s, σ -C(CH_3)), 39.48 (s, σ -C(CH_3)), 98.18 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 103.7 (s, CH_2-CH_2), 119.69 (d, $J(\text{PC})=3.9$ Hz, m -C-Phenyl), 121.0 (d, $J(\text{PC})=3.9$ Hz, m -C-Phenyl), 138.46 (dd, $J(\text{PC})=82.0$, 20.4 Hz, *ipso*-C-Phenyl), 143.55 (dd, $J(\text{PC})=7.0$, 3.5 Hz, $O-\text{CH}=\text{}$), 146.93 (d, $J(\text{PC})=4.5$ Hz, p -C-Phenyl), 157.5 (d, $J(\text{PC})=9.9$ Hz, σ -C-Phenyl), 157.8 (d, $J(\text{PC})=8.4$ Hz, σ -C-Phenyl), 213.45 (dd, $J(\text{PC})=18.6$, 4.8 Hz, FeCO), 215.5 (d, $J(\text{PC})=22.8$ Hz, FeCO). – $^{31}\text{P-H-NMR}$ (C_6D_6 , 22°C): $\delta=162.25$ (d, $^1J_{(\text{PP}_2)}=727.5$ Hz, P1), -28.2 (d, $^1J_{(\text{PP}_2)}=727.5$ Hz, P2). – IR (Pentan): 2018 s, 1966 s cm^{-1} [$\nu(\text{CO})$]. – EI/MS (Varian MAT 312); m/z 610 (M^+).

Eingegangen am 8. Mai 1987 [Z 2231]

- [1] L. Weber, G. Meine, N. Niederprüm, R. Boese, *Organometallics*, im Druck.
- [2] E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1034.
- [3] E. Niecke, D. Gudat, W. W. Schoeller, P. Rademacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1050.
- [4] Übersicht: F. Mathey, *Angew. Chem.* 99 (1987) 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 275, zit. Lit.
- [5] a) J. Escudié, C. Couret, J. D. Andiamizaka, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) C 76; b) E. Niecke, R. Rüger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 155; c) J. Grobe, D. Le Van, J. Schulze, *Z. Naturforsch.* B40 (1985) 1753; d) C. Couret, J. Escudié, H. Ranavonjatovo, J. Satgé, *Organometallics* 5 (1986) 113.
- [6] L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Organometallics* 6 (1987) 110.
- [7] Regitz et al. berichteten kürzlich über Phosphoranylidenephosphane mit Kopplungskonstanten $^1J(\text{PP})=429$ und 433 Hz: F. Zurmühlen, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 65; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 83.
- [8] Raumgruppe $P2_1/n$, $a=1850.8(4)$, $b=923.8(3)$, $c=2057.7(5)$ pm, $\beta=99.71(2)^{\circ}$, $V=3467.9(14)$ pm³, $Z=4$, $R=0.066$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52641, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] A. H. Cowley, *Polyhedron* 3 (1984) 418, zit. Lit.
- [10] Das Oxidationspotential von **1** (in THF vs. SCE) beträgt nur +0.45 V (U. Kölle, persönliche Mitteilung), während für $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{P}]_2$ $E_{\text{ox}}=+1.14$ V (in CH_3CN vs. SCE) bestimmt wurde: M. Culcas, G. Gronchi, J. Escudié, C. Couret, L. Pujol, P. Tordo, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3130.

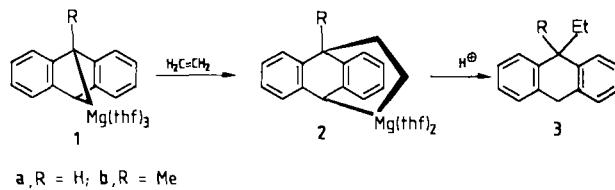
9,10-(1'-Magnesiapropano)-9,10-dihydroanthracene, Synthese, Struktur und Reaktivität**

Von *Borislav Bogdanović**, *Nikolaus Janke*, *Carl Krüger*, *Klaus Schlichte* und *Joachim Treber*

Die hohe Reaktivität der Mg–C-Bindungen im gespannten Metallacyclus von Magnesiumanthracen-3-THF **1a**^[1,2] und die bekannte Insertion von Alkenen in die Mg–C-Bindungen bestimmter Grignardverbindungen^[3] veranlaßte uns, die Reaktion von **1a** sowie seines Methylderivats **1b**^[4] mit Ethen zu untersuchen. Wir berichten hier über die Synthese von 9,10-(1'-Magnesiapropano)-9,10-dihydroanthracen-2-THF **2a** und dem Methylderivat **2b** aus **1a** bzw. **1b** und Ethen, über die Strukturen der neuen Verbindungen im Kristall sowie über einige Reaktionen von **2a** mit Elektrophilen.

[*] Prof. Dr. B. Bogdanović, Dr. N. Janke, Prof. Dr. C. Krüger, K. Schlichte, Dipl.-Chem. J. Treber
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Magnesium-Anthracen-Systeme, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: [2].



a, R = H; b, R = Me

Bei erhöhter Temperatur und mehreren bar Ethen-Druck erhält man in THF **2a** und **2b** in 72 bzw. 45% Ausbeute. Die Protolyse von **2a** liefert 9-Ethyl-9,10-dihydroanthracen **3a**^[5] und die von **2b** entsprechend **3b**. Dies bedeutet, daß bei **1b** nur in die Mg–C_{tert}-Bindung Ethen eingeschoben wird. Weiteres Ethen wird unter den angegebenen Bedingungen nicht eingebaut. Dies ist vermutlich auf den Abbau der Ringspannung in den Metallacylen beim Übergang von **1** zu **2** und der folglich verminderter Reaktivität der Mg–C-Bindungen zurückzuführen. In Nebenreaktionen mit dem Solvens werden Produkte der Einschiebung von ringgeöffnetem THF in die Mg–C-Bindung von **1a**^[1] und **2a** gebildet (ca. 10%), die sich aufgrund ihrer Unlöslichkeit leicht aus der Reaktionslösung entfernen lassen. Die Verbindungen **2** spalten bereits bei Raumtemperatur in Toluol ein Äquivalent THF ab.

Die monomeren Strukturen von **2** konnten sowohl durch NMR-Untersuchungen als auch durch Strukturanalysen an Einkristallen^[6] bestätigt werden. Dabei ergaben sich für die Verbindungen **2a** und **2b** (Abb. 1) vergleich-

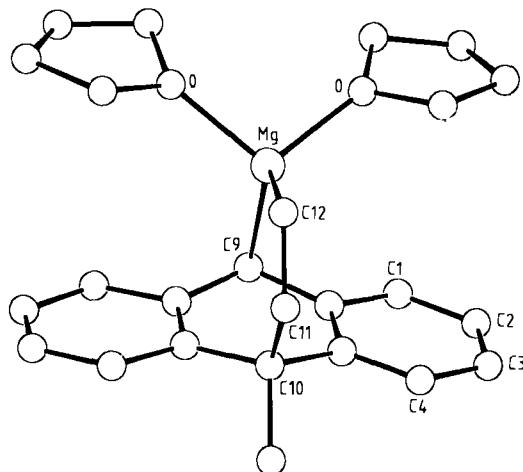


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall.

bare Strukturen. Die verzerrt tetraedrisch umgebenen Magnesiumatome sind jeweils über eine Koordinationsstelle direkt an das Anthracen-Gerüst gebunden. Darüber hinaus wird eine σ -Mg–C-Bindung (Mittelwert 2.113(9) Å) gebildet. Die beiden verbleibenden Koordinationsstellen des Magnesiums sind mit THF-Molekülen besetzt, wobei die THF-Ringe nicht nur unterschiedlich gefaltet sind, sondern, je nach Molekülpackung im Gitter, verschiedene Torsionswinkel bezüglich der C–Mg–O-Bindungen aufweisen. Beide Verbindungen sind chiral; in **2a** werden zwei – sich im Anthracen-Gerüst geringfügig unterscheidende – Moleküle in der asymmetrischen Einheit gefunden. Die Anthracen-Einheiten beider Verbindungen sind entlang des Vektors C9-C10 gefaltet, wobei **2b** aus sterischen Gründen (Methylgruppe an C10) einen geringeren Interplanarwinkel (11.1°) als **2a** (26.0°) aufweist.