

1: Äquimolare Mengen Tripod (624 mg, 1 mmol) in 25 mL THF und $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (340 mg, 1 mmol) in 15 mL EtOH werden gemischt. Zu der orangefarbenen Lösung tropft man 0.15 mL (1 mmol) PhAsH_2 in 5 mL THF bei Raumtemperatur unter Röhren zu. Dabei ist sofort ein Farbumschlag nach schwarz, begleitet von Gasentwicklung, zu beobachten. Nach 2 h wird über silanisiertes Kieselgel filtriert und die Lösung auf die Hälfte eingeeignet. Innerhalb von 3 d bilden sich schwarzgrüne, analysenreine Kristalle von **4** $(\text{BF}_4)_2$. (Dabei ist es wichtig, das Kristallisierungsgefäß mit einem Gummistopfen zu verschließen, der durch langsame Quellen die Lösungsmittelmenge weiter reduziert). $M = 1842.3 \text{ g mol}^{-1}$, $C_{88}\text{H}_{63}\text{P}_6\text{Co}_2\text{As}_2\text{B}_2\text{F}_8$, Ausbeute 460 mg (50 % bezogen auf eingesetztes Co^{2+}). FD-Massenspektrum: m/z 1536 [M^{\oplus} – $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2$, – Ph], m/z 834 (M^{2+}). $^1\text{H-NMR}$ (293 K): $\delta = 1.76$ (CH_3 , 6 H), 2.76 (CH_2 , 12 H), 6.8 – 7.35 (Ph, 66 H); $^{31}\text{P-NMR}$ (293 K): $\delta = 25.4$.

3: Zu einer Suspension von 340 mg **2** [7] in 50 mL CH_2Cl_2 gibt man $[\text{Et}_3\text{O}]^+\text{BF}_4^-$ im Überschuss zu. Die Farbe ändert sich innerhalb von 2 h von Gelb nach Tiefrot, und **2** geht dabei vollständig in Lösung. Nach Abziehen des Sungsmittels verbleibt ein ölig-roter Rückstand, der drei- bis viermal mit je 10 mL EtOH und anschließend mit Petrolether gewaschen wird. Trocknung im Hochvakuum liefert **3** als analysenreines rotes Pulver. $M = 892.3 \text{ g mol}^{-1}$, $C_{43}\text{H}_{44}\text{P}_6\text{CoBF}_4$, Ausbeute: 310 mg (79 % bezogen auf **1**). FD-Massenspektrum: m/z 805 (M^{\oplus}). $^1\text{H-NMR}$ (293 K): Tripod: $\delta = 2.58$ (CH_2 , 6 H), 1.82 (CH_3 , 3 H), 7.1 – 7.3 (Ph, 30 H); Ethyl: 1.34 (CH_3 , dt, $^3J(\text{PH}) = 25$ Hz, 3 H); 2.80 (CH_2 , $^2J(\text{PH}) = 4.7$ Hz, 2 H); $^{31}\text{P-NMR}$ (293 K): $\delta = 33.1$ (s, 3 P), –103 (t, $^1J(\text{PP}) = 360$ Hz), –339.4 (d, $^1J(\text{PP}) = 360$ Hz).

4: 300 mg (0.33 mmol) **3** werden in 30 mL CH_2Cl_2 gelöst. Dazu gibt man eine Mischung äquimolarer Mengen $[\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (113 mg, 0.33 mmol) in 10 mL EtOH und Tripod (205 mg, 0.33 mmol) in 10 mL THF unter Röhren zu. Die zunächst rote Lösung färbt sich langsam dunkelbraun. Man röhrt 1 h, filtriert über silanisiertes Kieselgel und überschichtet die Lösung mit 30 mL Et_2O . Nach 14 h hat sich bei Raumtemperatur ein mikrokristalliner Niederschlag von **4** als Addukt mit 2 EtOH gebildet. Ausbeute 260 mg (39 % bezogen auf **3**). $M = 1754.9 \text{ g mol}^{-1}$, $C_{88}\text{H}_{95}\text{P}_9\text{O}_2\text{Co}_2\text{B}_2\text{F}_8$, korrekte C,H,P-Analyse. FD-Massenspektrum: m/z 1488 (M^{\oplus} , (tripod $\text{Co}_2\text{C}_2\text{P}_3$) $^{\oplus}$), m/z 1460 (M^{\oplus} – C_2H_4), m/z 744 (M^{2+}). $^1\text{H-NMR}$ (293 K): Tripod: $\delta = 1.65$ (CH_3 , 6 H); 2.53 (CH_2 , 12 H), 7.0 – 7.3 (Ph, 60 H); Ethyl: $\delta = 0.16$ (CH_2 , 2 H), 1.79 (CH_3 , 3 H); $^{31}\text{P-NMR}$ (293 K): Tripod: $\delta = 17.8$ ($b_{1/2} = 70$ Hz), EtP_3 : $\delta = 158$; (221 K): Tripod: $\delta = 28.8$, 16.4, (8.1 $b_{1/2} = 100$ Hz), EtP_3 : $\delta = 260$ ($b_{1/2} = 120$ Hz; d, $^1J(\text{PP}) = 300$ Hz), 178; $b_{1/2} = 180$ Hz; d, $^1J(\text{PP}) = 280$ Hz), –270 ($b_{1/2} = 100$ Hz); (t, $^1J(\text{PP}) = 300$ Hz). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Umkristallisieren aus $\text{THF}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ als $4(\text{BF}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ THF}$.

Eingegangen am 15. Februar 1990 [Z 3800]

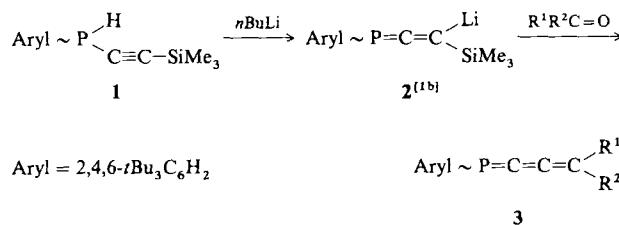
- [1] M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **94** (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 330.
- [2] Die Bezeichnung Arsiniden wird hier anstelle der IUPAC-Bezeichnung Arsanidyl verwendet.
- [3] G. Huttner, *Pure Appl. Chem.* **58** (1986) 585; G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **19** (1986).
- [4] **1** $(\text{BF}_4)_2$: $a = 14.091$ (6), $b = 23.099$ (7), $c = 28.326$ (9) Å, $\beta = 108.25$ (3)°, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $R_1 = 12.26$, $R_2 = 10.3$. **4** $(\text{BF}_4)_2$ · 0.5 THF: $a = 14.202$ (6), $b = 14.901$ (6), $c = 23.491$ (8) Å, $\alpha = 96.36$ (3), $\beta = 102.43$ (3), $\gamma = 109.32$ (3)°, Raumgruppe $P2_1$, $Z = 2$, $R_1 = 13.18$, $R_2 = 12.43$. Messung auf Nicolet-(Syntax)-P3-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Lösung und Verfeinerung (Rigid-Group-Verfeinerung von Ph und BF_4) der Strukturen mit dem Programmensystem SHELLXTL (G. Sheldrick, *SHELXTL Plus*, Göttingen 1988). Wegen schlechter Kristallqualität und Fehlordnung sowohl der Anionen als auch des Lösungsmittels bei **4** konnten die Strukturen nur bis zu den genannten R -Werten verfeinert werden. Weitere Informationen zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 54433, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] J. R. Harper, M. E. Fountain, A. L. Rheingold, *Organometallics* **8** (1989) 2316.
- [6] K. Hedberg, E. W. Hughes, J. Waser, *Acta Crystallogr.* **14** (1961) 369.
- [7] M. Di Vaira, C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2550.
- [8] G. Cappozzi, L. Chiti, M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1799.
- [9] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* 1965, 4789.
- [10] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3219.
- [11] C. Bianchini, M. Di Vaira, A. Meli, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1448; siehe auch: H. Brunner, U. Klement, W. Meier, J. Wachter, O. Serhadie, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **335** (1987) 339.
- [12] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18** (1976) 1.
- [13] T. Fässler, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **381** (1990) 391, zit. Lit.
- [14] S. Masamune, M. Sahai, U. Oma, A. J. Jonas, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8956; W. Stohrer, R. Hoffmann, *ibid.* **94** (1972) 1661.

- [15] R. E. Stanton, I. W. McIver, Jr., *Acc. Chem. Res.* **7** (1974) 72.
- [16] M. Di Vaira, F. Mani, S. Moneti, M. Peruzzini, L. Sacconi, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2230.
- [17] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1397; R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *ibid.* **36** (1962) 2179; *ibid.* **36** (1962) 483; *ibid.* **37** (1962) 2872. Koefizienten für C, H, O, P, Co: J.-F. Halet, R. Hoffmann, J.-Y. Saillard, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1695; J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3219.

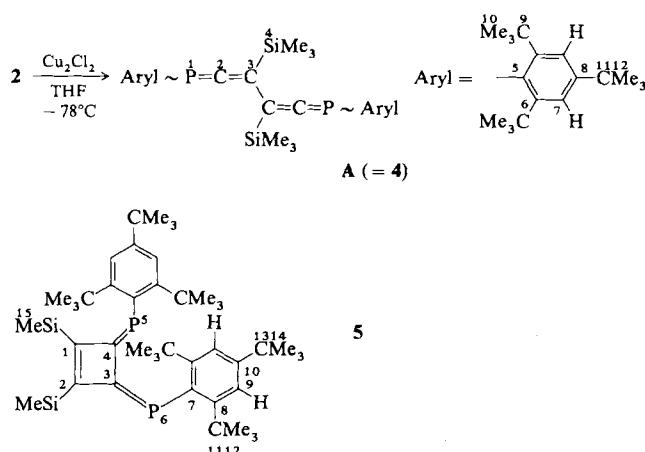
Ein 1,6-Diphospho-1,2,4,5-hexatetraen, Synthese und Ringschlußreaktionen zu Cyclobutenen

Von Gottfried Märkl*, Peter Kreitmeier, Heinrich Nöth und Kurt Polborn

Vor kurzem berichteten wir über das Trimethylsilylethiophosphoran **1**^[1] und seine Metallierung zur Lithiumverbindung **2** sowie über deren Bedeutung für die Synthese von Phosphacumulen. So wurden z. B. die Phosphabutatriene **3** durch Umsetzung von **2** mit Carbonylverbindungen in einer Wittig-Peterson-Reaktion^[2] dargestellt.



Wir fanden nun, daß sich **2** formal im Sinne der Umsetzung von Vinylcarbenoiden mit Ag^{\oplus} , Cu^{2+} , Fe^{3+} (Bildung von Butatrienen) nach G. Köbrich^[3] bei –78 °C in THF mit Cu_2Cl_2 radikalisch oxidativ kuppeln läßt. Hierbei werden drei Produkte, **4** (farblose Kristalle, $F_p = 131$ – 133 °C, $^{31}\text{P-NMR}$ 101.26 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$): $\delta = 45.07$), **5** (gelbe Kristalle, $F_p = 145$ – 147 °C (Zers.), $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 164.91$) und **6** (rote Nadeln, $F_p = 187$ °C (Zers.), $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 131.9$) erhalten, die nach den Massenspektren (m/z 747.2) die Summenformel $\text{C}_{46}\text{H}_{76}\text{P}_2\text{Si}_2$ des primär erwarteten Kupplungsproduktes **A** haben (Positionsbezeichnung ist willkürliche).



- [*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. P. Kreitmeier
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg
- Prof. Dr. H. Nöth, Dr. K. Polborn
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München

Für die nahe Verwandtschaft von **4**, **5** und **6** spricht auch der fast gleiche Habitus der Massenspektren (EI-MS, 70 eV).

Bei der gelben Verbindung handelt es sich nach einer Röntgenstrukturanalyse^[4] (Abb. 1; Achtung: Bezifferung

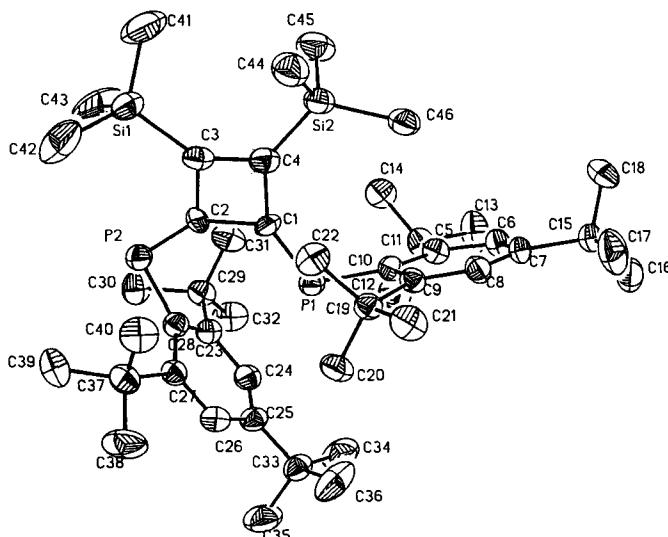
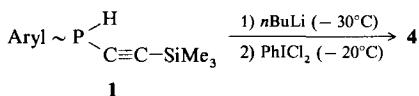


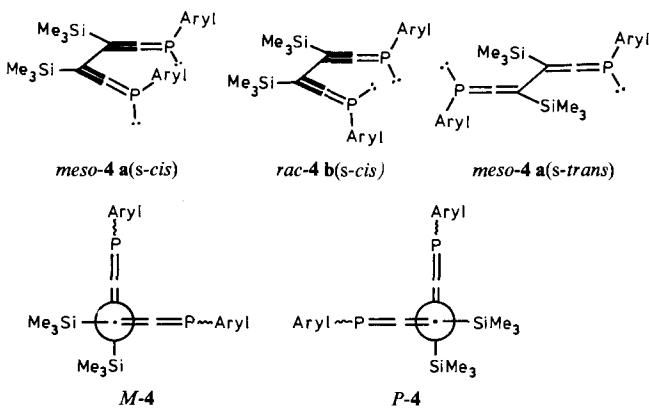
Abb. 1. Struktur des Bis(arylphosphhandiyl)cyclobutens **5** im Kristall (OR-TEP). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: P1-C1 166.8(4), P2-C2 166.8(3), Si1-C4 188.0(4), Si2-C3 188.3(4), C1-C2 151.3(5), C2-C3 148.5(5), C1-C4 150.7(5), C3-C4 139.0(5); C1-P1-C10 108.8(2), C2-P2-C28 102.6(2), P1-C1-C2 125.4(2), P1-C1-C4 147.0(3), P2-C2-C3 129.9(3), P2-C2-C1 142.3(3), C1-C2-C3 87.7(3), C1-C4-C3 91.6(3), C2-C3-C4 93.1(3).

dort anders als bei der ebenfalls willkürlich bezifferten Formel um das unsymmetrische Bis(arylphosphandiyl)cyclobuten **5**^[5]. Der Cyclobutering von **5** ist nahezu planar, der Faltungswinkel um die C1-C3-Achse beträgt 1.5°. Die beiden Phenylringe (C5–C10 und C23–C28) stehen nahezu senkrecht zum Vierring (86.7, 95.6°).

Das 1,6-Diphospho-1,2,4,5-hexatetraen **4**, dessen spektroskopische Daten^[7] mit der vorgeschlagenen Konstitution in Einklang sind, ist auch durch Umsetzung der Lithiumverbindung **2** mit PhICl₂ bei -20 °C in einer ionischen Kupplungsreaktion zugänglich^[6].



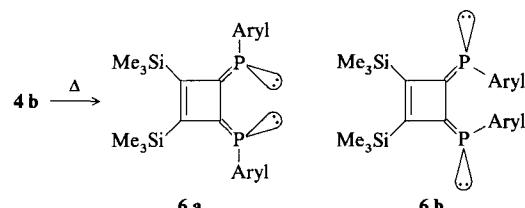
Das farblos^[8] Kupplungsprodukt **4** geht in CHCl₃-Lösung bei Raumtemperatur langsam in **5** über. Für die Korrelation von **4** mit **5** und **6** bietet sich folgende Interpretation an: Die



radikalische Kupplung von **2** mit Cu_2Cl_2 führt statistisch zu drei stereoisomeren (axial-chirale Allene) Hexatetraenen **4a** (*meso*-Form) und **4b** (Racemat; *R,R* und *S,S*).

Sowohl die *meso*-Form wie auch das Racemat liegen darüber hinaus nicht planar, sondern in den beiden spiegelbildlichen orthogonalen helicalen Konformationen *M*-4 und *P*-4 vor, deren gegenseitige Umwandlung nur über die energiereichen planaren s-*trans* oder s-*cis*-Übergangszustände erfolgen kann^[9a].

Die elektrocyclischen Reaktionen von **4** zu **5** und **6** sind nur über die planaren s-*cis*-Konformationen von **4** möglich; die Energiebarriere der Rotation von *M,P*-**4** zu s-*cis*-**4** sollte deutlich höher sein als die der Rotation zu s-*trans*-**4**. Die conrotatorische Ringschlußreaktion des 1,3-Diensystems von *meso*-**4a** (s-*cis*) liefert **5**. Die Cyclisierung von *rac*-**4b** (s-*cis*) muß zu den Bist(phosphandiyyl)cyclobutenen **6a,b** führen; die sterische Hinderung in **6b** legt jedoch nahe, daß ausschließlich das rote Isomer **6a** entstanden^[10] ist.



rac-4b kann wegen der *trans*-Anordnung der sterisch sehr anspruchsvollen Arylreste leichter in die *s-cis*-Konformation rotieren, d. h. **rac-4b** cyclisiert unter den Reaktionsbedingungen quantitativ zu **6a**. In *meso-4a* ist wegen der *cis*-Anordnung der Arylreste die *s-cis*-Geometrie stärker sterisch gehindert. Beim isolierbaren, farblosen Kupplungsprodukt **4** sollte es sich also um *s-trans-meso-4a* handeln, das in Lösung (z. B. in CHCl₃) – wegen der Inversionsstabilität am Phosphor – nur langsam und ausschließlich in **5** übergeht. Bei 120 °C ist eine langsame elektrocyclische Ringöffnung von **5** in das offenkettige Hexatetraen **4** zu beobachten^[11], während **6a** thermisch bis 150 °C keine Veränderung erfährt.

Eingegangen am 26. März 1990 [Z 3877]

- [1] a) G. Märkl, S. Reithinger, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 463; b) G. Märkl, P. Kreitmeyer, *ibid.* 30 (1989) 3939.

[2] Siehe beispielsweise E. Colvin: *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London 1981, S. 142–152.

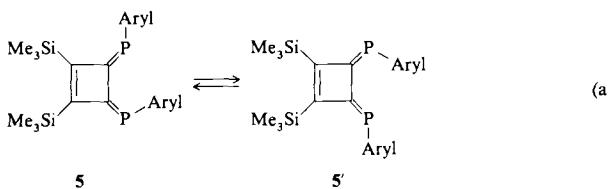
[3] Siehe beispielsweise G. Köbrich, *Angew. Chem. 84* (1972) 557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 473.

[4] Röntgenstrukturanalyse von 5: CAD-4-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, $Mo_K\alpha$ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), $C_{46}H_{76}P_2Si_2$, $M = 747.24$, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 19.124(5)$, $b = 12.431(5)$, $c = 21.369(6) \text{ \AA}$, $\beta = 106.39(2)^\circ$, $V = 4873.6 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.018 \text{ g cm}^{-3}$. Datensammlung: Einkristall: $0.3 \times 0.32 \times 0.5 \text{ mm}^3$, ω -Scan, gemessener 2θ -Bereich: $4^\circ - 50^\circ$ in $\pm hkl$, 9245 gemessene Reflexe, davon 7168 symmetrieunabhängige und 5350 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$). Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS 86), anisotrope Beschreibung der Nichtwasserstoffatome, isotrope der H-Atome, 451 Parameter, $R = 0.0519$, $R_w = 0.0559$, $\rho \leq 0.29 \text{ e \AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54659, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[5] 5: 21%, Umkristallisation aus Benzol/CH₃CN; ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.33$ (s; SiMe₃), 1.34 (s; *p*-tBu), 1.59 (s; *o*-tBu), 7.44 (d, ⁴J(P/H) = 2 Hz; Phenyl-H); ¹³C-NMR (22.64 MHz, CDCl₃): $\delta = 183.9$ (dd, ¹J(P/C) = 16.9 Hz; ²J(P/C) = 15.6 Hz; C-3, C-4), 176.1 (pt, $J = 4.6$ Hz; C-1), 136.7 (pt, ¹J(P/C) = 29.2 Hz; C-7), 0.40 (s; C-15); UV (*n*-Hexan): λ_{max} = 210 nm (lg ϵ = 4.71), 250 (4.46), 296 (4.64), 305 (4.61), 367 (3.91).

[6] S. Reithinger, *Dissertation*, Universität Regensburg 1990.

- [7] **4**: 25%, Umkristallisation aus EtOH; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.17$ (s; SiMe₃), 1.41 (s; *p*-Bu), 1.49 (s; *o*-Bu), 7.32 (br. s; Phenyl-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 234.02$ (br. d, $^1\text{J}(\text{P/C}) = 37.6$ Hz; C-2), 115.60 (dd, $^2\text{J}(\text{P/C}) = 18.7$ Hz, $^3\text{J}(\text{P/C}) = 13.2$ Hz; C-3), 0.45 (s; C-4), 130.16 (d, $^1\text{J}(\text{P/C}) = 66.3$ Hz; C-5), 154.77 (d, $^2\text{J}(\text{P/C}) = 2.6$ Hz; C-6), 122.04 (s; C-7), 149.59 (s; C-8); UV (*n*-Hexan); $\lambda_{\max} = 218$ nm ($\lg \epsilon = 4.69$), 260 (4.54), 310 (sh, 4.01)[8].
- [8] Die Phosphaallene Aryl~P=C=CHR absorbieren bei 220 nm, die molaren Extinktionen $\epsilon = 20\,000 - 25\,000$ betragen etwa die Hälfte der Extinktion von **4**.
- [9] a) Die ΔG^\ddagger -Werte der thermischen *s-cis*/*s-trans*-Racemisierung wurden für mehrere 2,4-Hexadiene bestimmt. Für das Strukturelement =CCl-CCl= wurden ΔG^\ddagger -Werte von 68–70[9a], für =CBr-CBr= Werte von 102–104[9b, 9c] und für =CMe-CMe= Werte von 58–73 kJ mol⁻¹[9d] gefunden. b) H.-O. Bödecker, V. Jonas, B. Kolb, A. Mannschreck, G. Köbrich, *Chem. Ber.* **108** (1975) 3497; c) M. Rösner, G. Köbrich, *Angew. Chem.* **86** (1974) 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 741; d) G. Becher, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2365; e) *ibid.* **116** (1983) 264.
- [10] **6a**: 15%, Umkristallisation aus Benzol/CH₃CN; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -0.25$ (s; SiMe₃), 1.39 (s; *p*-Bu), 1.70 (s; *o*-Bu), 7.47 (br. s; Phenyl-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 180.9$ (pt, $J = 6.6$ Hz; C-3), 177.8 (pt, $J = 6.2$ Hz; C-1), 127.9 (pt, $J = 8.8$ Hz; C-7), –0.40 (s, C-15); UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\max} = 230$ nm ($\lg \epsilon = 4.40$), 289 (4.51), 306 (4.42), 360 (sh, 3.97).
- [11] Die Tatsache, daß in **5** trotz der unsymmetrischen Struktur alle NMR-Signale nur einfach auftreten, kann also nicht mit einer raschen Ringöffnung **5** → **4** und erneutem entgegengesetztem conrotatorischem Ringschluß erklärt werden. Der Mechanismus einer nach den NMR-Daten vorliegenden raschen degenerierten Umlagerung (a) – unter Ausschluß einer synchronen Inversion am Phosphor – ist noch unklar.



wurden. Der Mechanismus einer nach den NMR-Daten vorliegenden raschen degenerierten Umlagerung (a) – unter Ausschluß einer synchronen Inversion am Phosphor – ist noch unklar.

Überraschende Basizität einiger Carbonyl(fluoro)übergangsmetall-Komplexe mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen; kristallographische Charakterisierung einer sp²-CH···F-Wasserstoffbrückenbindung **

Von Carolyn E. Osterberg, Margaret A. King, Atta M. Arif und Thomas G. Richmond*

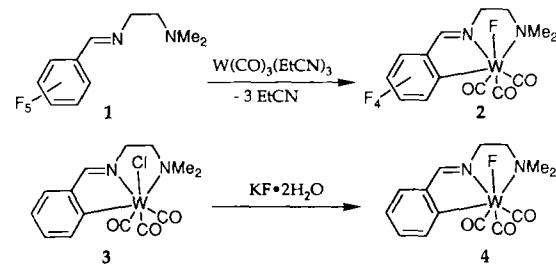
Obwohl die Chemie organischer Wirtverbindungen („Rezeptoren“) für organische^[1] und anorganische^[2] Gastmoleküle recht weit entwickelt ist, hat die molekulare Erkennung auf der Basis von Übergangsmetallkomplexen trotz der im Vergleich zu rein organischen Verbindungen vielfältigeren Reaktionsmöglichkeiten wenig Aufmerksamkeit gefunden^[3]. Die Wasserstoffbrückenbindung gehört zu den wichtigen nichtkovalenten Wechselwirkungen, die beim Design molekularer Rezeptoren verwendet werden. Obwohl Wasserstoffbrückenbindungen bei kristallographischen Untersuchungen anorganischer Feststoffe häufig beobachtet werden, hat man erst vor kurzem durch Gleichgewichtsmessungen in Lösung die hohe Basizität von Alkoxoliganden in Komplexen

[*] Prof. T. G. Richmond, Dr. C. E. Osterberg, Dr. M. A. King, Dr. A. M. Arif
Department of Chemistry, University of Utah
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation durch einen Presidential Young Investigator Award an T. G. R. (CHEM-895845), von der Enraf-Nonius Corporation (USA), von den National Institutes of Health (NIH-BRSG), der American Cancer Society (IN-178) und der Camille & Henry Dreyfus Foundation (New Faculty Fellowship für T. G. R.) gefördert.

von Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen nachgewiesen^[4]. Hier berichten wir über zwei Synthesewege zu ungewöhnlichen Carbonyl(fluoro)wolfram(II)-Komplexen, und wir zeigen, daß der Fluoroligand es in der Fähigkeit, Wasserstoffbrücken zu Phenolen zu bilden, mit Pyridin aufnehmen kann. Eine Tieftemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchung von **2** beweist, daß im Festzustand eine sp²-CH···F-Wasserstoffbrückenbindung vorliegt.

Wie aufgrund unserer früheren Untersuchungen^[5] erwartet, läuft die chelatunterstützte Einschiebung von Wolfram in eine *ortho*-C–F-Bindung des unsymmetrischen Schiff-Base-Liganden^[6] **1** leicht ab, wobei der Wolfram(II)-Komplex **2** mit einer Ausbeute von 66% erhalten wird. Die Behandlung des Chlorids **3** mit Kaliumfluorid im Überschuß liefert **4** mit 94% Ausbeute. Der chelatbildende monoanionische C,N,N'-Ligand bietet dem W^{II}-Zentrum eine relativ harte Ligandenumgebung^[7]. Dies mag für die hohe Stabilität dieser Carbonyl(fluoro)metall-Komplexe verantwortlich sein; Tricarbonylcyclopentadienylwolfram-Komplexe sind im Gegensatz hierzu unbekannt^[8].



Die kristallographische Charakterisierung von **2** (Abb. 1) ließ sich mit hoher Qualität bei –140 °C durchführen und ergab eine Struktur, in der das an C10 gebundene Iminkohlenstoffatom H1 lokalisiert und isotrop verfeinert werden konnte^[9]. Die Inspektion einer Elementarzelle von **2** (Abb. 1 unten) zeigte, daß unendliche Ketten vorliegen, die durch C10'–H1···F–W–Wechselwirkungen verknüpft sind (mit C10'–H 0.98(9) Å, C10'···F 3.099(5) Å, C10'–H1'···F 172(7)°, H1'···F 2.13(9) Å). Der H1'···F-Abstand ist deutlich kürzer als der H···F-van-der Waals-Abstand (2.6 Å)^[10]. Wir schreiben die Packung von **2** im Festkörper der Fähigkeit des koordinierten Fluorids zu, eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung sogar zu dem nur schwach sauren Proton am Iminkohlenstoffatom auszubilden^[11]. Von allen C–H-Bindungen, bei denen eine Beteiligung an Wasserstoffbrücken angenommen wurde, waren diejenigen von sp²-CH-Gruppen am umstrittensten^[12]. Schwache Wechselwirkungen wie CH···X-Wasserstoffbrückenbindungen bestimmen jedoch häufig die Packung im Festkörper^[13]. Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß das koordinierte Fluorid in diesem Komplex eine deutliche Basizität behält^[5, 6].

Wir haben daher die Gleichgewichtsassoziation von **2** und **4** mit 4-Chlorphenol in mehreren Lösungsmitteln bestimmt, indem wir die chemische Verschiebung des dem Wolframgebundenen Fluoroliganden zuzuordnenden ¹⁹F-NMR-Signals zu höherem Feld als Funktion der Phenolkonzentration registriert haben. Für das Addukt **2**·4-Chlorphenol wird in (CD₃)₂CO eine Assoziationskonstante von $K = 1\text{ M}^{-1}$ bestimmt, sie steigt jedoch auf $K = 15\text{ M}^{-1}$ in CH₂Cl₂, wie eine Scatchard-Analyse der Titrationsdaten für eine 1:1-Komplexierung ergibt^[14]. Der Komplex **4** ist eine noch stärkere Base: $K = 32\text{ M}^{-1}$ in CH₂Cl₂ und $K = 330\text{ M}^{-1}$ in Toluol. Die Wechselwirkung von 4-Chlorphenol mit **4** zeigt sich auch darin, daß im Infrarotspektrum eine breite neue ν_{OH}