

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)  $\text{PhAsH}_2$  in 5 mL THF bei Raumtemperatur unter Rühren zu. Dabei ist sofort ein Farbumschlag nach schwarz, begleitet von Gasentwicklung, zu beobachten. Nach 2 h wird über silanisierter Kieselgel filtriert und die Lösung auf die Hälfte eingedunstet. Innerhalb von 3 d bilden sich schwarzgrüne, analysenreine Kristalle von  $4\text{-(BF}_4)_2$ . (Dabei ist es wichtig, das Kristallisationsgefäß mit einem Gummistopfen zu verschließen, der durch langsame Quellen die Lösungsmittelmenge weiter reduziert).  $M = 1842.3 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\text{C}_{88}\text{H}_{83}\text{P}_6\text{Co}_2\text{As}_3\text{B}_2\text{F}_8$ , Ausbeute 460 mg (50% bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}^{2+}$ ). FD-Massenspektrum:  $m/z$  1536 ( $M^+ - \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2 - \text{Ph}$ ),  $m/z$  834 ( $M^{2+}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (293 K):  $\delta = 1.76$  ( $\text{CH}_3$ , 6H), 2.76 ( $\text{CH}_2$ , 12H), 6.8–7.35 (Ph, 66H);  $^{31}\text{P-NMR}$  (293 K):  $\delta = 25.4$ .

3: Zu einer Suspension von 340 mg 2 [7] in 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  im Überschuß zu. Die Farbe ändert sich innerhalb von 2 h von Gelb nach Tieftrot, und 2 geht dabei vollständig in Lösung. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein ölig-roter Rückstand, der drei- bis viermal mit je 10 mL EtOH und anschließend mit Petroether gewaschen wird. Trocknung im Hochvakuum liefert 3 als analysenreines rotes Pulver.  $M = 892.3 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{P}_6\text{CoBF}_4$ , Ausbeute: 310 mg (79% bezogen auf 1). FD-Massenspektrum:  $m/z$  805 ( $M^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (293 K): Tripod:  $\delta = 2.58$  ( $\text{CH}_2$ , 6H), 1.82 ( $\text{CH}_3$ , 3H), 7.1–7.3 (Ph, 30H); Ethyl: 1.34 ( $\text{CH}_3$ , dt,  $^3J(\text{PH}) = 25 \text{ Hz}$ , 3H); 2.80 ( $\text{CH}_2$ ,  $^2J(\text{PH}) = 4.7 \text{ Hz}$ , 2H);  $^{31}\text{P-NMR}$  (293 K):  $\delta = 33.1$  (s, 3 P),  $-103$  (t,  $^1J(\text{PP}) = 360 \text{ Hz}$ ),  $-339.4$  (d,  $^1J(\text{PP}) = 360 \text{ Hz}$ ).

4: 300 mg (0.33 mmol) 3 werden in 30 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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 Rühren zu. Die zunächst rote Lösung färbt sich langsam dunkelbraun. Man rührt 1 h, filtriert über silanisierter Kieselgel und überschießt die Lösung mit 30 mL  $\text{Et}_2\text{O}$ . 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).  $M = 1754.9 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\text{C}_{88}\text{H}_{89}\text{P}_6\text{O}_2\text{Co}_2\text{B}_2\text{F}_8$ , korrekte C,H,P-Analyse. FD-Massenspektrum:  $m/z$  1488 ( $M^+$ , (tripod,  $\text{Co}_2\text{EtP}_3$ ) $^+$ ),  $m/z$  1460 ( $M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ ),  $m/z$  744 ( $M^{2+}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (293 K): Tripod:  $\delta = 1.65$  ( $\text{CH}_3$ , 6H); 2.53 ( $\text{CH}_2$ , 12H), 7.0–7.3 (Ph, 60H); Ethyl:  $\delta = -0.16$  ( $\text{CH}_2$ , 2H), 1.79 ( $\text{CH}_3$ , 3H).  $^{31}\text{P-NMR}$  (293 K): Tripod:  $\delta = 17.8$  ( $b_{1/2} = 70 \text{ Hz}$ ),  $\text{EtP}_3$ :  $\delta = 158$ ; (221 K): Tripod:  $\delta = 28.8$ , 16.4, (8.1  $b_{1/2} = 100 \text{ Hz}$ ),  $\text{EtP}_3$ :  $\delta = 260$  ( $b_{1/2} = 120 \text{ Hz}$ ); d,  $^1J(\text{PP}) = 300 \text{ Hz}$ , 178;  $b_{1/2} = 180 \text{ Hz}$ ; d,  $^1J(\text{PP}) = 280 \text{ Hz}$ ,  $-270$  ( $b_{1/2} = 100 \text{ Hz}$ ); (t,  $^1J(\text{PP}) = 300 \text{ Hz}$ ). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Umkristallisieren aus 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]

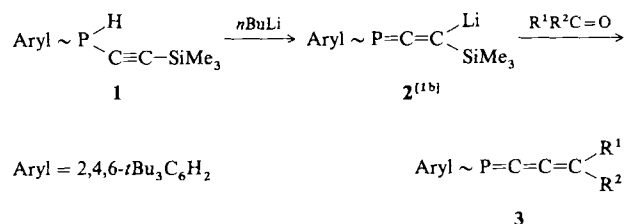
- [1] M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* 94 (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 330.
- [2] Die Bezeichnung Arsiniden wird hier anstelle der IUPAC-Bezeichnung Arsandiyl verwendet.
- [3] G. Huttner, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 585; G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986).
- [4]  $[\text{1} \cdot (\text{BF}_4)_2]$ :  $a = 14.091$  (6),  $b = 23.099$  (7),  $c = 28.326$  (9) Å,  $\beta = 108.25$  (3)°, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 12.26$ ,  $R_2 = 10.3$ .  $[\text{4} \cdot (\text{BF}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ THF}]$ :  $a = 14.202$  (6),  $b = 14.901$  (6),  $c = 23.491$  (8) Å,  $\alpha = 96.36$  (3),  $\beta = 102.43$  (3),  $\gamma = 109.32$  (3)°, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $R_1 = 13.18$ ,  $R_2 = 12.43$ . Messung auf Nicolet-(Syntex)-P3-Diffraktometer, Graphitmonochromator,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Lösung und Verfeinerung (Rigid-Group-Verfeinerung von Ph und  $\text{BF}_4$ ) der Strukturen mit dem Programmsystem SHELXTL (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. Serhadle, 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. Koeffizienten 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.

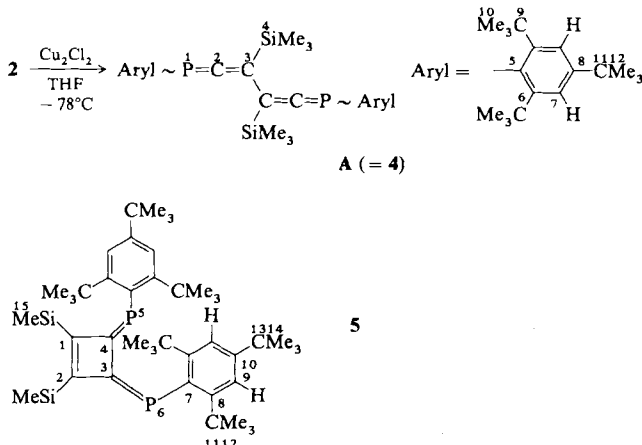
## Ein 1,6-Diphospha-1,2,4,5-hexatetraen, Synthese und Ringschlußreaktionen zu Cyclobutenen

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

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



Wir fanden nun, daß sich **2** formal im Sinne der Umsetzung von Vinylcarbenoiden mit  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (Bildung von Butatrienen) nach G. Köbrich<sup>[3]</sup> bei  $-78^\circ\text{C}$  in THF mit  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  radikalisch oxidativ kuppeln läßt. Hierbei werden drei Produkte, **4** (farblose Kristalle,  $\text{Fp} = 131\text{--}133^\circ\text{C}$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$  (101.26 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 45.07$ ), **5** (gelbe Kristalle,  $\text{Fp} = 145\text{--}147^\circ\text{C}$  (Zers.),  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 164.91$ ) und **6** (rote Nadeln,  $\text{Fp} = 187^\circ\text{C}$  (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 willkürlich).



[\*] 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<sup>[4]</sup> (Abb. 1; Achtung: Bezifferung

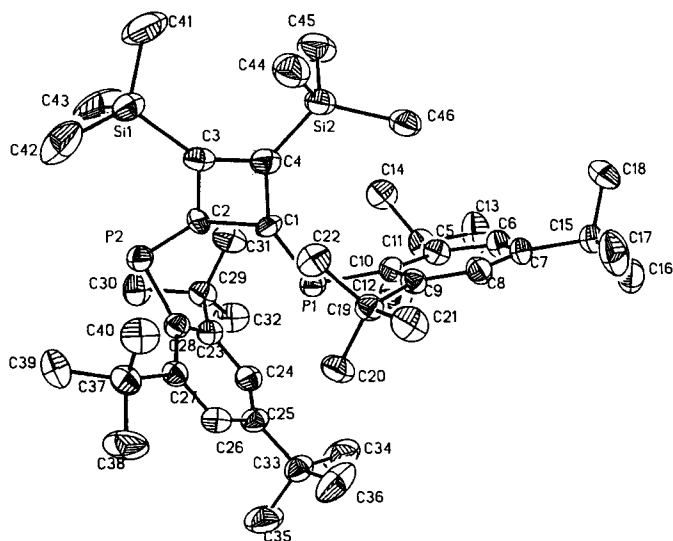
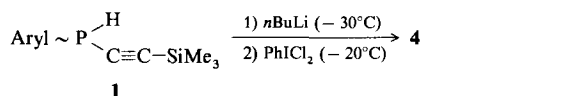


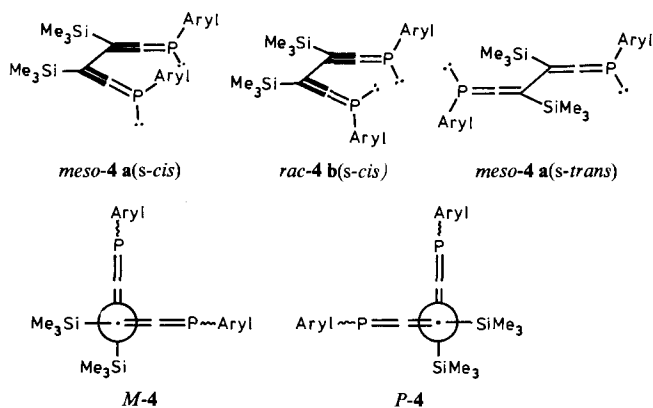
Abb. 1. Struktur des Bis(arylphosphandiyl)cyclobutens **5** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel<sup>°</sup>: P1-C1 166.8(4), P2-C2 166.8(3), Si1-C4 188.0(4), Si2-C3 188.3(4), C1-C2 151.3(5), C2-C3 148.5(5), C1-C4 150.7(5), C3-C4 139.0(5); C1-P1-C10 108.8(2), C2-P2-C28 102.6(2), 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**<sup>[5]</sup>. Der Cyclobutenring 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-Diphospha-1,2,4,5-hexatetraen **4**, dessen spektroskopische Daten<sup>[7]</sup> mit der vorgeschlagenen Konstitution in Einklang sind, ist auch durch Umsetzung der Lithiumverbindung **2** mit  $\text{PhICl}_2$  bei  $-20^\circ\text{C}$  in einer ionischen Kupplungsreaktion zugänglich<sup>[6]</sup>.



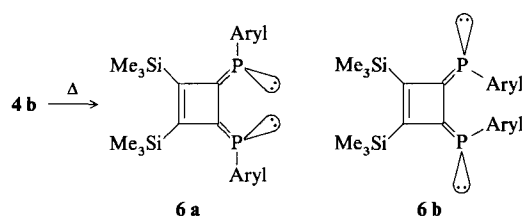
Das farblos<sup>[8]</sup> Kupplungsprodukt **4** geht in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung bei Raumtemperatur langsam in **5** über. Für die Korrelation von **4** mit **5** und **6** bietet sich folgende Interpretation an: Die



radikalische Kupplung von **2** mit  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  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<sup>[9a]</sup>.

Die electrocyclischen 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 Bis(phosphandiyl)cyclobutenen **6a**, **b** führen; die sterische Hinderung in **6b** legt jedoch nahe, daß ausschließlich das rote Isomer **6a** entstanden<sup>[10]</sup> ist.

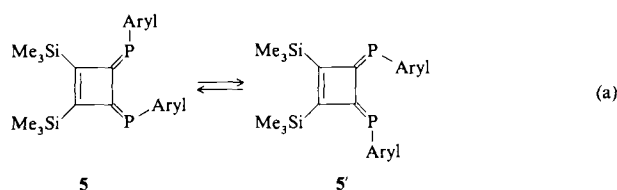


*rac-4b* kann wegen der *trans*-Anordnung der sterisch sehr anspruchsvollen Arylreste leichter in die *s-cis*-Konformation rotieren, d. h. *rac-4b* cyclisiert unter den Reaktionsbedingungen quantitativ zu **6a**. In *meso-4a* ist wegen der *cis*-Anordnung der Arylreste die *s-cis*-Geometrie stärker sterisch gehindert. Beim isolierbaren, farblosen Kupplungsprodukt **4** sollte es sich also um *s-trans-meso-4a* handeln, das in Lösung (z. B. in  $\text{CHCl}_3$ ) – wegen der Inversionsstabilität am Phosphor – nur langsam und ausschließlich in **5** übergeht. Bei  $120^\circ\text{C}$  ist eine langsame electrocyclische Ringöffnung von **5** in das offenkettige Hexatetraen **4** zu beobachten<sup>[11]</sup>, während **6a** thermisch bis  $150^\circ\text{C}$  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. Kreitmeier, *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,  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ),  $\text{C}_{46}\text{H}_{76}\text{P}_2\text{Si}_2$ ,  $M = 747.24$ , 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:  $0.3 \times 0.32 \times 0.5 \text{ mm}^3$ ,  $\omega$ -Scan, gemessener  $2\theta$ -Bereich:  $4-50^\circ$  in  $\pm hkl$ , 9245 gemessene Reflexe, davon 7168 symmetrieunabhängig 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 wissenschaftlich-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/ $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.33$  (s;  $\text{SiMe}_3$ ), 1.34 (s; *p-t*Bu), 1.59 (s; *o-t*Bu), 7.44 (d,  $^4J(\text{P}/\text{H}) = 2 \text{ Hz}$ ; Phenyl-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.64 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 183.9$  (dd,  $^1J(\text{P}/\text{C}) = 16.9 \text{ Hz}$ ;  $^2J(\text{P}/\text{C}) = 15.6 \text{ Hz}$ ; C-3, C-4), 176.1 (pt,  $J = 4.6 \text{ Hz}$ ; C-1), 136.7 (pt,  $^1J(\text{P}/\text{C}) = 29.2 \text{ Hz}$ ; C-7), 0.40 (s; C-15); UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 4.71$ ), 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;  $\text{SiMe}_3$ ), 1.41 (s; *p*-*t*Bu), 1.49 (s; *o*-*t*Bu), 7.32 (br. s; Phenyl-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 234.02$  (br. d,  $^1J(\text{P/C}) = 37.6$  Hz; C-2), 115.60 (dd,  $^2J(\text{P/C}) = 18.7$  Hz,  $^3J(\text{P/C}) = 13.2$  Hz; C-3), 0.45 (s; C-4), 130.16 (d,  $^1J(\text{P/C}) = 66.3$  Hz; C-5), 154.77 (d,  $^2J(\text{P/C}) = 2.6$  Hz; C-6), 122.04 (s; C-7), 149.59 (s; C-8); UV (*n*-Hexan);  $\lambda_{\text{max}} = 218$  nm ( $\lg \epsilon = 4.69$ ), 260 (4.54), 310 (sh, 4.01)[8].
- [8] Die Phosphaallene  $\text{Aryl-P}=\text{C}=\text{CHR}$  absorbieren bei 220 nm, die molaren Extinktionen  $\epsilon = 20\,000$ – $25\,000$  betragen etwa die Hälfte der Extinktion von **4**.
- [9] a) Die  $\Delta G^\circ$ -Werte der thermischen *s*-*cis*/*s*-*trans*-Racemisierung wurden für mehrere 2,4-Hexadiene bestimmt. Für das Strukturelement  $=\text{CCl-CCl}=\text{}$  wurden  $\Delta G^\circ$ -Werte von 68–70[9a], für  $=\text{CBr-CBr}=\text{}$  Werte von 102–104[9b, 9c] und für  $=\text{CMe-CMe}=\text{}$  Werte von 58–73  $\text{kJ mol}^{-1}$ [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/ $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -0.25$  (s;  $\text{SiMe}_3$ ), 1.39 (s; *p*-*t*Bu), 1.70 (s; *o*-*t*Bu), 7.47 (br. s; Phenyl-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 180.9$  (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):  $\lambda_{\text{max}} = 230$  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**  $\rightarrow$  **4** und erneutem entgegengesetzt 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.

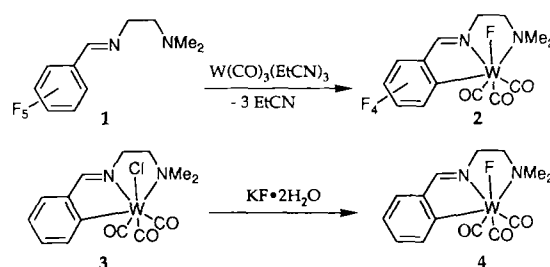
## Überraschende Basizität einiger Carbonyl(fluoro)übergangsmetall-Komplexe mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen; kristallographische Charakterisierung einer $\text{sp}^2\text{-CH}\cdots\text{F}$ -Wasserstoffbrückenbindung\*\*

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

Obwohl die Chemie organischer Wirtverbindungen („Rezeptoren“) für organische<sup>[1]</sup> und anorganische<sup>[2]</sup> 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<sup>[3]</sup>. 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

von Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen nachgewiesen<sup>[4]</sup>. 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  $\text{sp}^2\text{-CH}\cdots\text{F}$ -Wasserstoffbrückenbindung vorliegt.

Wie aufgrund unserer früheren Untersuchungen<sup>[5]</sup> erwartet, läuft die chelatunterstützte Einschlebung von Wolfram in eine *ortho*-C–F-Bindung des unsymmetrischen Schiff-Base-Liganden<sup>[6]</sup> **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  $\text{W}^{\text{II}}$ -Zentrum eine relativ harte Ligandenumgebung<sup>[7]</sup>. Dies mag für die hohe Stabilität dieser Carbonyl(fluoro)metall-Komplexe verantwortlich sein; Tricarbonyl(cyclopentadienyl)wolfram-Komplexe sind im Gegensatz hierzu unbekannt<sup>[8]</sup>.



Die kristallographische Charakterisierung von **2** (Abb. 1) ließ sich mit hoher Qualität bei  $-140^\circ\text{C}$  durchführen und ergab eine Struktur, in der das an C10 gebundene Imin-Wasserstoffatom H1 lokalisiert und isotrop verfeinert werden konnte<sup>[9]</sup>. Die Inspektion einer Elementarzelle von **2** (Abb. 1 unten) zeigte, daß unendliche Ketten vorliegen, die durch  $\text{C10}'\cdots\text{H1}\cdots\text{F}\cdots\text{W}$ -Wechselwirkungen verknüpft sind (mit  $\text{C10}'\cdots\text{H}$  0.98(9) Å,  $\text{C10}'\cdots\text{F}$  3.099(5) Å,  $\text{C10}'\cdots\text{H1}\cdots\text{F}$  172(7)°,  $\text{H1}\cdots\text{F}$  2.13(9) Å). Der  $\text{H1}\cdots\text{F}$ -Abstand ist deutlich kürzer als der  $\text{H}\cdots\text{F}$ -van-der-Waals-Abstand (2.6 Å)<sup>[10]</sup>. 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<sup>[11]</sup>. Von allen C–H-Bindungen, bei denen eine Beteiligung an Wasserstoffbrücken angenommen wurde, waren diejenigen von  $\text{sp}^2\text{-CH}$ -Gruppen am umstrittensten<sup>[12]</sup>. Schwache Wechselwirkungen wie  $\text{CH}\cdots\text{X}$ -Wasserstoffbrückenbindungen bestimmen jedoch häufig die Packung im Festkörper<sup>[13]</sup>. Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß das koordinierte Fluorid in diesem Komplex eine deutliche Basizität behält<sup>[5, 6]</sup>.

Wir haben daher die Gleichgewichtsassoziation von **2** und **4** mit 4-Chlorphenol in mehreren Lösungsmitteln bestimmt, indem wir die chemische Verschiebung des dem Wolfram gebundenen Fluoroliganden zuzuordnenden  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signals zu höherem Feld als Funktion der Phenolkonzentration registriert haben. Für das Addukt **2**·4-Chlorphenol wird in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  eine Assoziationskonstante von  $K = 1\text{ M}^{-1}$  bestimmt, sie steigt jedoch auf  $K = 15\text{ M}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wie eine Scatchard-Analyse der Titrationsdaten für eine 1:1-Komplexierung ergibt<sup>[14]</sup>. Der Komplex **4** ist eine noch stärkere Base:  $K = 32\text{ M}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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  $\nu_{\text{OH}}$ -

[\*] 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.