

tierungsverhalten des  $(M + 1)$ -Peaks dem Verhalten des entsprechenden Ions in der Gasphase ähnelt<sup>[4]</sup>. In diesem Massenspektrum ist der Peak mit  $m/z$  73, der sich aus den Beiträgen der isobaren Ionen  $1\text{H}^{\oplus}$  und  $3\text{H}^{\oplus}$  zusammensetzt, der intensivste. Die Dehydratisierung von  $3\text{H}^{\oplus}$  zum korrespondierenden Acylum-Ion erklärt den Peak bei  $m/z$  55 (5%). Ebenfalls mit 5% tritt ein Peak bei  $m/z$  45 auf, der protoniertem Kohlendioxid zugeordnet werden kann. Dies bedeutet, daß unter den drastischen Bedingungen im Massenspektrometer die theoretisch vorhergesagte Spaltung von  $1\text{H}^{\oplus}$  in geringem Maße tatsächlich stattfindet. Allerdings spielt eine alternative Reaktionsmöglichkeit von  $1\text{H}^{\oplus}$ , die formale  $[2 + 2]$ -Cycloreversion unter Bildung von protoniertem Keten ( $m/z$  43 (21%)), unter diesen Bedingungen eine sehr viel bedeutendere Rolle. Diese Fragmentierung ist auch in Lösung nachgewiesen worden<sup>[9]</sup>.

Es konnte also gezeigt werden, daß die einzige wesentliche Reaktion von  $1\text{H}^{\oplus}$  in konzentrierter Schwefelsäure die Isomerisierung zu  $O$ -protonierter Acrylsäure  $3\text{H}^{\oplus}$  ist und daß sie über das intermediär auftretende  $2\text{H}^{\oplus}$  abläuft, das entgegen früheren Vorhersagen<sup>[3]</sup> nicht decarboxyliert. Diese Befunde könnten in Verbindung mit der berichteten inversen Stereospezifität und höheren Reaktionsgeschwindigkeit bei der Decarboxylierung von 3,4-disubstituierten 2-Oxetanonen in Gegenwart katalytischer Mengen Säure<sup>[2]</sup> von Interesse sein. Unter diesen Bedingungen befindet sich  $2\text{H}^{\oplus}$  (oder die entsprechende substituierte Spezies) im Gleichgewicht mit dem Zwitterion 2. Es ist vernünftig anzunehmen, daß schnelle Rotationen um C-C-Bindungen auf der Stufe von  $2\text{H}^{\oplus}$  stattfinden, weil hier die 1,4-Wechselwirkungen schwächer sind, während Decarboxylierung von 2 ausgehen dürfte, wie es für die neutrale Verbindung 1 postuliert wurde<sup>[1b,c]</sup>.

Ein eingegangen am 11. August 1989,  
veränderte Fassung am 8. Juni 1990 [Z 3492]

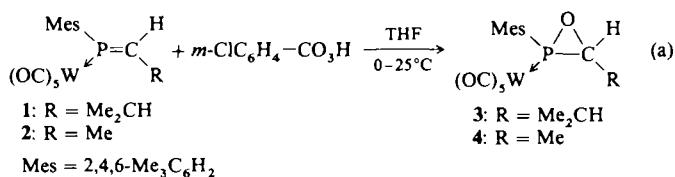
- [1] a) W. Adam, J. Baeza, J. C. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2000; b) J. Mulzer, M. Zippel, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 751; c) J. Mulzer, M. Zippel, G. Büntrup, *Angew. Chem.* **92** (1980) 469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 465; d) W. Adam, L. A. Arias Encarnación, *Synthesis* **1979**, 388; e) W. Adam, G. Martinez, J. Thompson, F. Yany, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 3359; f) N. S. Isaacs, A. N. Laila, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2897.
- [2] J. Mulzer, M. Zippel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 891.
- [3] A. Moyano, M. A. Pericás, E. Valenti, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 573.
- [4] a) A. M. Amat, G. Asensio, M. J. Castelló, M. A. Miranda, A. Simón-Fuentes, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 4790; b) A. M. Amat, G. Asensio, M. A. Miranda, M. J. Sabater, A. Simón-Fuentes, *ibid.* **53** (1988) 5480.
- [5] Spektroskopische Daten für  $1\text{H}^{\oplus}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (96proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 80 MHz,  $30^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 3.2$  (t; 2H), 4.5 (t; 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (96proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20 MHz):  $\delta = 187.5$  (s), 67.3 (t), 34.1 (t).
- [6] Unter diesen Bedingungen würde das Ethylen als (2-Hydroxyethyl)sulfonsäure (Isethionsäure) abgefangen: W. Adam, M. A. Miranda, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 5498.
- [7] Die gemessenen Werte für die Gleichgewichtskonstante  $K$  liegen nahe 1.0 und zeigen innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit. Das Gleichgewicht wurde nach etwa 80 h bei  $60^{\circ}\text{C}$  oder nach 1 h bei  $150^{\circ}\text{C}$  erreicht. Ein  $K$  von ca. 1 bedeutet  $\Delta G^{\circ} \approx 0$ .
- [8] G. A. Olah, M. Calin, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 405. In zusätzlichen Experimenten beobachteten wir unterhalb von  $30^{\circ}\text{C}$  keine wechselseitige Umwandlung von  $1\text{H}^{\oplus}$  und  $3\text{H}^{\oplus}$ . Dies ist in Einklang mit Olahs Feststellung, daß  $3\text{H}^{\oplus}$  bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Supersäure eine stabile Spezies ist.
- [9] Neben  $1\text{H}^{\oplus}$  und  $3\text{H}^{\oplus}$  wurden auch kleine Mengen (ca. 4%) protonierter Essigsäure, wohl gebildet aus protoniertem Keten,  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen.
- [10] T. H. Black, J. A. Hall, R. G. Sheu, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 2371.
- [11] Spektroskopische Daten für  $8\text{H}^{\oplus}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (96proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 80 MHz):  $\delta = 3.5-2.5$  (m; 3H), 1.7 (s; 3H), 1.5 (s; 3H), 1.1 (d; 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (96proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20 MHz):  $\delta = 195.2$  (s), 113.1 (s), 39.9 (t), 38.8 (d), 26.2 (q), 20.7 (q), 13.0 (q).

## Epoxidation der P-C-Doppelbindung von Phosphaalken-Komplexen: Röntgenstrukturanalyse eines stabilen Oxaphosphiran-Komplexes

Von Siegfried Bauer, Angela Marinetti, Louis Ricard und François Mathey\*

Wegen seiner Analogie zum Oxiran-Ring ist der Oxaphosphiran-Ring von besonderem Interesse. Bisher wurde allerdings nur ein einziges Oxaphosphiran, das durch  $[2 + 1]$ -Cycloaddition von Hexafluoracetone an ein sterisch anspruchsvolles Amino-imino-phosphan erhalten wurde, spektroskopisch charakterisiert<sup>[11]</sup>. Die direkte Epoxidation der P-C-Doppelbindung von Phosphaalkenkenen würde einen wesentlich besseren Zugang zu Oxaphosphiranen ermöglichen. Freie Phosphaalkene werden jedoch bevorzugt am Phosphor oxidiert<sup>[2]</sup>. Es lag daher nahe, das freie Elektronenpaar am Phosphor zu blockieren und das Oxidationsverhalten einer Reihe von *P*-komplexierten Phosphaalkenkenen zu untersuchen.

Komplex 1, ausgehend vom entsprechenden Aldehyd über die „Phospha-Wittig“-Reaktion<sup>[3]</sup> leicht zu erhalten, wurde direkt mit *m*-Chlorperbenzoësäure in THF quantitativ zum entsprechenden Oxaphosphiran 3<sup>[4]</sup> [Gl. (a)] oxidiert.



Die Kristallstrukturanalyse von 3<sup>[5]</sup> (Abb. 1) bestätigt das Vorliegen eines Oxaphosphiran-Ringes. Der Winkel C1-P-O2 liegt mit  $50.9(2)^{\circ}$  nahe dem Wert, der in einem Phosphi-

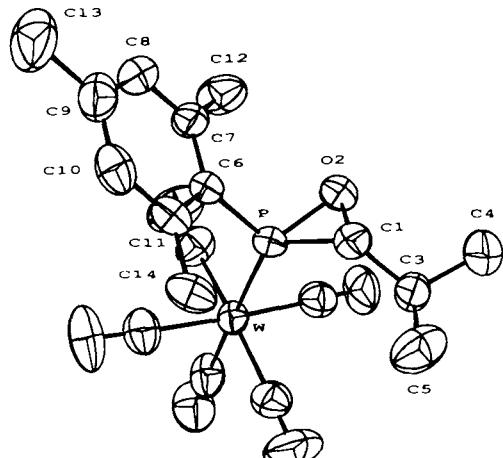


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall<sup>[5]</sup>. Die Ellipsoide umhüllen 50% der Elektronendichte. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wichtige Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: W-P 2.443(1), P-O2 1.657(4), P-C1 1.778(5), P-C6 1.819(5), O2-C1 1.480(7), C1-C3 1.505(8); W-P-O2 120.7(2), W-P-C1 128.7(2), W-P-C6 122.1(2), O2-P-C1 50.9(2), O2-P-C6 106.3(2), C1-P-C6 106.5(3), P-O2-C1 68.8(3), P-C1-O2 60.3(3), P-C1-C3 125.7(4), O2-C1-C3 114.9(5).

[\*] Prof. Dr. F. Mathey, S. Bauer, Dr. A. Marinetti, Dr. L. Ricard  
Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition  
DCPH, Ecole Polytechnique  
F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)

ran-*P*-W(CO)<sub>5</sub>-Komplex<sup>[6]</sup> gefunden wurde. Der Winkel P-O2-C1 dagegen ist weniger spitz als in Epoxiden<sup>[7]</sup>. Der interessanteste Aspekt der Struktur ist darin zu sehen, daß sie sich an die Phosphaalken-Vorstufe „erinnert“. Die Summe der drei Winkel W-P-C6, W-P-C1 und C1-P-C6 (357.3°) ergibt annähernd 360°, den Wert für den ursprünglichen Phosphaalken-Komplex<sup>[3b]</sup>. Die Ebene des Oxaphosphiran-Ringes liegt nahezu orthogonal zur Ebene durch W-P-C1-C6 [90.3(0.2)°]. Das P-Atom scheint seine ursprüngliche  $sp^2$ -Hybridisierung beizubehalten. Sogar die P-C1-Bindung ist mit 1.778(6) Å kürzer als für eine normale P-C-Einfachbindung erwartet. Die Struktur von **3** zeigt auch, daß die Epoxidation der P-C-Doppelbindung unter Retention der ursprünglichen *trans*-Konfiguration an **1** [Diederwinkel C3-P-C1-C6 161.3(5)°] abläuft. Allerdings ist die Retention beim sterisch weniger gehinderten Phosphaalken-Komplex **2** nicht vollständig. Zwar führt die Epoxidation von **2** hauptsächlich zu **4**<sup>[8]</sup>, und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4** zeigt, wie das von **3**, keine *H*-C1-*P*-Kopplung<sup>[4]</sup>, womit bei **4** wahrscheinlich die gleiche *trans*-Konfiguration wie bei **3** vorliegt. Aber es entsteht neben **4** ( $\delta^{31}\text{P} = +2.9$  in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) in geringem Ausmaß (ca. 10%) eine andere Verbindung ( $\delta^{31}\text{P} = +6.2$ ), wahrscheinlich das **4** entsprechende *cis*-Isomer. Im Massenspektrometer zersetzen sich die Oxaphosphiranen **3** und **4** vorwiegend über die Spaltung des Ringes in den terminalen Phosphanylid-Komplex [MesP=W(CO)<sub>5</sub>] und den Aldehyd RCHO. Dieser Prozeß ist somit die Umkehrung des zuerst beschriebenen Syntheseweges für das Oxaphosphiran-System<sup>[11]</sup>.

### Experimentelles

Eine Lösung des Phosphaalken-Komplexes **1** (5.3 g,  $1 \times 10^{-2}$  mol) in 30 mL THF wurde tropfenweise mit einer Lösung von *m*-Chlorperbenzoësäure (1.9 g,  $1.1 \times 10^{-2}$  mol) in 10 mL THF versetzt. Die Reaktion verlief leicht exotherm. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Nach Abziehen des Hexans wurde der verbleibende Rückstand aus Pentan/CH<sub>3</sub>CN (50/50) umkristallisiert. 5.0 g, 38% Ausbeute, farblose Kristalle, Fp = 68–69°C. Die gleiche Prozedur mit **2** ergab nach dem Umkristallisieren 4 in 40% Ausbeute (neben ca. 10% *cis*-Isomer). Fp = 61–64°C.

Ein gegangen am 5. Juni 1990 [Z 3999]

[1] G.-V. Röschenthaler, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3105; siehe auch: E. Niecke, D. Gudat, W. W. Schoeller, P. Rademacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1050.

[2] T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, R. Lourens, M. Vos, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4026. Ein stabiles Phosphaalken-*P*-Oxid wurde röntgenstrukturanalytisch charakterisiert: R. Appel, F. Knob, H. Kunze, *Angew. Chem.* **96** (1984) 159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 157.

[3] a) A. Marinetti, F. Mathey, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1382; b) A. Marinetti, S. Bauer, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **9** (1990) 793.

[4] **3**: Fp = 68–69°C (Pentan/Acetonitril); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = +3.8$ ,  $^1\text{J}^{(31)\text{P}} = 300$  Hz; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.96$  (d,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 6.8$  Hz, 3H, Me<sub>2</sub>C), 0.99 (dd,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 6.3$  Hz,  $^4\text{J}(\text{HP}) = 1.15$  Hz, 3H, Me<sub>2</sub>C), 1.73 (m, 1H, CHMe<sub>2</sub>), 1.95 (s, 3H, Me), 2.30 (s, 3H, Me), 2.40 (d,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 9.9$  Hz, 1H, O-CH), 2.61 (s, 3H, Me), 6.51 (s, br., 2H, Aren-H); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 19.15$  (s, Me), 19.57 (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 12.2$  Hz, Me), 20.44 (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 9.4$  Hz, Me), 20.87 (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) \approx 8.5$  Hz, Me), 20.96 (s, Me), 31.32 (s, CHMe<sub>2</sub>), 69.78 (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 28.1$  Hz, O-CH), 194.96 (d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 7.9$  Hz, *cis*-CO); der Isopropylsubstituent weist zwei nicht-äquivalente diastereotope Methylgruppen (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR) auf. Beide zeigen kleine Kopplungskonstanten  $^4\text{J}(\text{HP})$ ; es konnte lediglich die größere bei 200 MHz gemessen werden. MS (70 eV, <sup>18</sup>W): *m/z* 546 (M<sup>+</sup>, 4%), 474 (M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, 36), 446 (474 – CO, 36), 418 (474 – 2 CO, 19), 390 (474 – 3 CO, 100). Korrekte C,H-Analyse.

[5] Röntgenstrukturanalyse von **3**: C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>PW; Kristalle von **3** wurden bei 4°C aus Acetonitril erhalten. Die Daten wurden bei  $18 \pm 1$ °C auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer gesammelt. Für die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur wurde das Enraf-Nonius-SDP-Programmpaket verwendet. Raumgruppe C<sub>2</sub>/c;  $a = 32.539(3)$ ,  $b = 7.164(1)$ ,  $c = 21.984(2)$  Å,  $\beta = 125.79(1)$ °;  $V = 4156.8(1.9)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.740$  g cm<sup>-3</sup>; Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å); Graphit-Monochromator;  $\mu = 58.0$  cm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 2080.6030$  Reflexe im Bereich  $2\theta \leq 60.0$ °, davon

3248 beobachtete ( $F^2 < 3.0\sigma(F^2)$ ). Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst. Wasserstoffatome in berechneten Lagen, Nichtwasserstoffatome anisotrop. Es wurde ein Nicht-Poisson-Gewichtungsschema mit einem *p*-Faktor von 0.05 verwendet.  $R = 0.029$ ,  $R_w = 0.037$ , G. O. F. = 1.03. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54755, der Autoren und des Zeitschriftenstifts angefordert werden.

[6] B. Deschamps, L. Ricard, F. Mathey, *Polyhedron* **8** (1989) 2671.

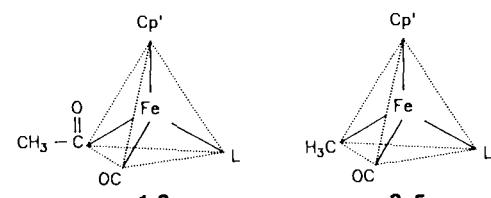
[7] C-O-C-Ringinnenwinkel nahe 61°: E. G. Lewars in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 7, Pergamon, Oxford 1984, S. 98.

[8] **4**: <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = +2.9$ ; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.28$  (dd,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 5.8$  Hz,  $^3\text{J}(\text{HP}) = 16.6$  Hz, 3H, Me-CH), 1.94 (s, 3H, Me), 2.22 (s, 3H, Me), 2.59 (s, 3H, Me), 2.76 (q,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 5.8$  Hz, 1H, O-CH), 6.49 (m, 2H, Aren-H); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 16.46$  (s, Me-CH), 20.24 (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 9.2$  Hz, Me), 20.85 (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 10.5$  Hz, Me), 20.96 (s, Me), 60.71 (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 30.8$  Hz, O-CH), 194.89 (d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 8.5$  Hz, *cis*-CO); MS (70 eV, <sup>18</sup>W): *m/z* 518 (M<sup>+</sup>, 4%), 474 (M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, 32), 446 (474 – CO, 30), 418 (474 – 2 CO, 13), 390 (474 – 3 CO, 100).

### Katalytische Hydrosilylierung oder Hydrierung an einer Koordinationsstelle von [Cp'Fe(CO)(X)]-Fragmenten \*\*

Von *Henri Brunner*\* und *Konrad Fisch*

Bei den für die Hydrosilylierung von Olefinen und Ketonen vorgeschlagenen Mechanismen benötigt der katalytisch aktive Übergangsmetallkomplex drei Koordinationsstellen, zwei für die oxidative Si-H-Addition und eine für die Bindung des ungesättigten Substrats<sup>[1–3]</sup>. Bei diesen Reaktionen treten häufig Nebenprodukte auf. So können beispielsweise aus enolisierbaren Ketonen Silylenolether entstehen<sup>[4, 5]</sup>. Wir berichten hier über die Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan, bei der Eisenkomplexe als Homogenkatalysatoren dienen, die an einer Koordinationsstelle ablaufen und nicht zu Nebenprodukten führt. Als Katalysatoren wurden die Acetylkomplexe (+)- und (–)-**1** und -**2**<sup>[6]</sup>, die Methylkomplexe (+)- und (–)-**3** bis -**5**<sup>[7]</sup> sowie [CpFe(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)] verwendet<sup>[8]</sup>.



Erwärmte man äquimolare Mengen von Acetophenon und Diphenylsilan in Gegenwart von 0.5–1.0 Mol-% Eisenkomplex, so setzt nach einer Induktionsperiode die Hydrosi-

[\*] Prof. Dr. H. Brunner, Dipl.-Chem. K. Fisch  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[\*\*] Optisch aktive Übergangsmetallkomplexe, 101. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert. – 100. Mitteilung: H. Brunner, H. Peter, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.