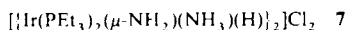


6 ist auch durch Deprotonierung von 7 mit Lithiumdiisopropylamid erhältlich^[7]. Das unterschiedliche Substitu-



tionsverhalten gegenüber Ammoniak und PEt_3 ist wahrscheinlich auf die Möglichkeit der π -Rückbindung zum Phosphan zurückzuführen.

Wenngleich Amminkomplexe der späten Übergangsmetalle, insbesondere von solchen in hohen Oxidationsstufen, nichts Ungewöhnliches sind^[8], war nicht bekannt, daß sie in Abwesenheit anderer σ -Donorliganden die N-H-Bindung aktivieren. Wie stark und auf welcher ungewöhnlichen Weise die σ -Donoreigenschaften des Ammoniaks das Reaktionsverhalten beeinflussen, wird in der hier skizzierten Reaktionsfolge deutlich. Das gesamte Reaktivitätsmuster unterscheidet sich grundlegend von dem elektronenreicher Ir^I-Phosphan-Komplexe mit Ammoniak^[4a], vielleicht aufgrund der besseren Fähigkeit der Phosphanliganden zur Stabilisierung des weichen Ir^I-Zentrums sowie der sterischen Ansprüche dieser Liganden. Tatsächlich ist die sogar bei -50°C ablaufende Bildung von 3–5 unseres Wissens die schnellste bisher bekannte oxidative Addition von Ammoniak an ein Übergangsmetallzentrum in Lösung^[9].

Momentan untersuchen wir den Mechanismus dieser ungewöhnlichen N-H-Spaltung und gehen auch der Frage nach, ob sich mit Ammoniak als „koordiniertem Substrat“ für potentielle katalytische Anwendungen Vorteile ergeben.

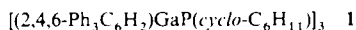
Eingegangen am 28. Dezember 1990 [Z 4363]

- [1] F. T. Campbell, R. Pfefferkorn, J. F. Rounsaville (Hrsg.): *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A2, 5. Auflage, VCH, Weinheim 1985, S. 228–230.
- [2] Übersichten: a) J. J. Brunet, D. Neibecker, F. Niedercorn, *J. Mol. Catal.* 49 (1989) 235–259; b) D. Steinborn, R. Taube, *Z. Chem.* 26 (1986) 349–359.
- [3] A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6738–6744.
- [4] a) M. M. Banaszak Holl, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7989–7994; b) H. W. Roesky, Y. Bai, M. Nolte-meyer, *Angew. Chem.* 101 (1989) 788–789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 754–755; c) A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 971–973; d) J. E. Bercaw, D. L. Davies, P. T. Wolczanski, *Organometallics* 5 (1986) 443–450; e) G. L. Hillhouse, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5472–5478; f) G. Süß-Fink, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 454–457; g) J. N. Armor, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 203–213; h) E. G. Bryan, B. F. C. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1328–1330.
- [5] Wir beobachten darüber hinaus eine kleine Menge des monomeren, quadratisch-planaren Komplexes $\text{cis-}[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Ir}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$, dessen Vinyl-C-Atome im Gegensatz zu den breiten ^{13}C -NMR-Signalen von 2 scharfe Signale ergeben. Die Verbreiterung resultiert vermutlich aus einem für trigonalbipyramidale Komplexe zu erwartenden dynamischen Verhalten. Freies Cycloocten wird nicht beobachtet (^1H -NMR), was dissoziative Gleichgewichte ausschließt.
- [6] Die maximale theoretische Ausbeute beträgt 50%.
- [7] A. L. Casalnuovo, private Mitteilung.
- [8] D. A. House in R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, Oxford 1987, S. 26–28.
- [9] Ein Mechanismus, der auf der Deprotonierung eines Amminliganden basiert, ist sehr unwahrscheinlich: a) da die Deprotonierung von $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-NH}_3$ gegenüber der von $\text{Ir}^{\text{I}}\text{-NH}_3$ bevorzugt wäre, würde man die Bildung wenigstens geringer Mengen an $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-NH}_2$ erwarten, es wird aber keines beobachtet; b) die $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-NH}_3$ -Komplexe 3 und 4 werden selbst in Gegenwart eines großen Überschusses an NH_3 nicht deprotoniert; c) die Reaktion von 4a mit $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ führt zur Deprotonierung von Ir-H (und nicht von Ir-NH₃); d) es werden unabhängig von der Ammoniakkonzentration äquivalente Mengen an Ir^{III} - und Ir^I-Komplexen gebildet.
- [10] Die Komplexe 4a, 5 und 6 werden als reine Feststoffe erhalten. Komplex 2 wird zusammen mit geringen Mengen seines Monomers isoliert. Komplex 3a wird in einer Mischung mit 4a erhalten. Die Strukturen von 3a und 4a wurden, obwohl unzweideutig, zusätzlich über die Substitutionsreaktion mit PEt_3 bestätigt, welche in einer späteren Arbeit beschrieben werden.

Synthese und Struktur des Ga_3P_3 -Ringsystems $[(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{GaP}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_3]_3^{**}$

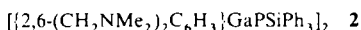
Von Håkon Hope, Doris C. Pestana und Philip P. Power*

Mehrfachbindungssysteme zwischen Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe und verwandte Spezies sind Gegenstand unseres Interesses^[1–9]. So gelang uns die Synthese neuartiger sechsgliedriger, quasiaromatischer Ringsysteme wie $(\text{RBPR}')_3$ ^[2, 4], $(\text{RAINR}')_3$ ^[5], $(\text{GeNR})_3$ ^[6] und $(\text{RZnER}')_3$ ($\text{E} = \text{S}^{[7, 9]}$, $\text{Se}^{[8]}$; $\text{R}, \text{R}' =$ sperriger Alkyl- oder Arylsubstituent). All diese Ringe weisen Strukturmerkmale wie Planarität und verkürzte, äquivalente Bindungen im Ring auf, die auf einen mehr oder weniger stark ausgeprägten aromatischen Charakter hindeuten. Die experimentellen Befunde werden durch Rechnungen gestützt, wonach die Stabilität dieser Systeme vom Ausmaß der π -Elektronen-Delokalisierung abhängt^[10]. Diese Ringsysteme enthalten – abgesehen von den Zink-Schwefel- und Zink-Selen-Spezies – ausnahmslos ein Element der ersten Reihe wie Bor oder Stickstoff. Ringe, die ausschließlich aus schwereren Hauptgruppenelementen bestehen und in denen alle Ringglieder dreifach koordiniert sind, d. h. die Möglichkeit zu einem cyclisch delokalisierten π -System besteht, sind nicht bekannt^[11]. Wir berichten hier von der Synthese und Struktur einer derartigen Verbindung mit den schwereren Hauptgruppenelementen Gallium und Phosphor, dem Ga_3P_3 -Ringsystem 1.



1 wurde in mäßiger Ausbeute durch Umsetzung von $(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{GaCl}_2$ mit $\text{Li}_2\text{P}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_3$ in einer $\text{Et}_2\text{O}/\text{Toluol}$ -Lösung erhalten. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 1 zeigen, daß die Substituenten am Gallium und Phosphor im Verhältnis 1:1 vorliegen. Ferner weist das ^{31}P -NMR-Spektrum von 1 ein einzelnes Signal bei $\delta = -61$ auf. Die Struktur^[12] von 1 wurde röntgenkristallographisch bestimmt (Abb. 1). In 1 liegt ein nichtplanarer Ring aus drei Ga- und drei P-Atomen vor. Sämtliche Ringglieder sind dreifach koordiniert; die Ga-P-Bindungslängen betragen im Mittel $\approx 2.3 \text{ \AA}$. Die Umgebung der Ga-Zentren ist annähernd planar, die der P-Zentren jedoch pyramidal, wobei die Winkelsumme an den P-Zentren von 315.7 bis 331.1° variiert. Diese Winkelsummen lassen sich mit den zugehörigen Ga-P-Bindungslängen korrelieren. So gehen die kürzesten Ga-P-Bindungen vom P(1), dem „flachsten“ P-Zentrum aus. Die P-C-, Ga-C- und C-C-Abstände liegen im üblichen Bereich. Die Phenylsubstituenten der Ga-Zentren sind im Falle von Ga(1) um 82° , von Ga(2) um 64.3° und von Ga(3) um 65.7° aus den entsprechenden $\text{GaP}_2\text{-C}$ -Ebenen heraus gedreht.

Die Struktur von 1 ist aus mehreren Gründen interessant: Wie bereits erwähnt, handelt es sich um die erste gut charakterisierte Verbindung, die ein Ringsystem enthält, das ausschließlich aus dreifach koordinierten schwereren Hauptgruppenelementen besteht. Ferner ist die Ga-P-Bindungslänge von 2.3 \AA die bisher kürzeste^[13]; sie ist deutlich kürzer als der Ga-P-Abstand im Ga_2P_2 -Vierring 2 ($2.338(1) \text{ \AA}$)^[11].



Vermutlich beruht der längere Abstand in 2 auf der Vierfachkoordination am Ga-Zentrum. Das wichtigste Strukturmerkmal von 1 ist die nichtplanare Anordnung der Ga_3P_3 -

[*] Prof. P. P. Power, Prof. H. Hope, D. C. Pestana
Department of Chemistry
University of California
Davis, CA 95616 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.

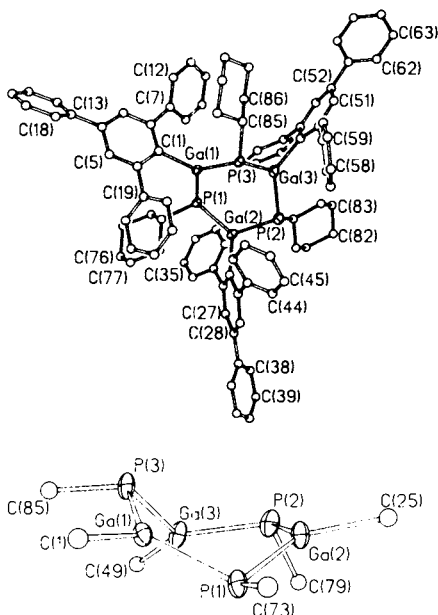
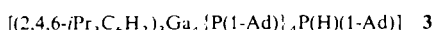


Abb. 1. Struktur von **1** (oben) und der zentralen Ga_3P_3 -Einheit von **1** (unten) im Kristall (H-Atome der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga(1)-P(1) 2.286(4), Ga(1)-P(2) 2.283(4), Ga(2)-P(1) 2.279(4), Ga(2)-P(2) 2.338(5), Ga(3)-P(2) = 2.291(3), Ga(3)-P(3) 2.302(3), Ga(1)-C(1) 2.004(9), Ga(2)-C(25) 1.992(11), Ga(3)-C(49) 2.019(13), P(1)-C(73) 1.863(14), P(2)-C(79) 1.892(12), P(3)-C(85) 1.880(15); Ga(1)-P(1)-C(73) 108.5(3), Ga(1)-P(1)-Ga(2) 108.3(2), Ga(2)-P(1)-C(73) 114.3(4), Ga(2)-P(2)-C(79) 104.2(4), Ga(2)-P(2)-Ga(3) 103.9(2), Ga(3)-P(2)-C(79) 107.6(5), Ga(1)-P(3)-C(85) 110.3(4), Ga(1)-P(3)-Ga(3) 104.3(1), Ga(3)-P(3)-C(85) 114.3(4), P(1)-Ga(1)-P(3) 118.6(1), P(1)-Ga(2)-P(2) 120.6(2), P(2)-Ga(3)-P(3) 114.7(2).

Einheit und die pyramidale Umgebung der P-Zentren. Der gewellte Ring deutet darauf hin, daß die Delokalisierung im Ga_3P_3 -System nur schwach ist. Dies wird durch die Hochfeldlage des ^{31}P -NMR-Signals ($\delta = -61$) gestützt. Eine stärkere Delokalisierung der freien Elektronenpaare von P zu Ga hätte ein tieffeldverschobenes Signal bei $\delta \approx +50$ (ähnlich der ^{31}P -NMR-Signallagen von $(\text{RBPR}')_3$ -Ringssystemen^[2,4]) erwarten lassen. Somit weisen die Struktur- und spektroskopischen Daten von **1** darauf hin, daß die Bindungsverhältnisse in **1** deutlich von denen der nahe verwandten B_3P_3 -Ringe abweichen^[2,4], für die eine größere Delokalisierung als für Borazin berechnet wurde^[10]. Daraus kann geschlossen werden, daß der Energiegewinn aus der Bildung von Ga-P- π -Bindungen die hohe Inversionsbarriere am Phosphor nicht kompensieren kann. Es wurde gezeigt, daß die Konkurrenz zwischen diesen beiden Faktoren sich erheblich auf die B-P-Mehrfachbindung auswirkt^[4]. Zumindest in diesem Ga-P-System scheint die hohe Inversionsbarriere der dominierende Faktor zu sein. Möglicherweise führen andere Substituenten oder auch der Ersatz von Ga durch das elektropositivere Al zu einer planaren Anordnung.

Die Zusammensetzung und Struktur von **1** haben gezeigt, daß eine frühere Vorhersage, die sich aus der Synthese des Clusters $3^{[14]}$ ($1\text{-Ad} = 1\text{-Adamantyl}$) ergab und nach der



Spezies wie $(\text{RPGaR}')_3$ existieren sollten, zutrifft. Gegenwärtig versuchen wir, weitere Verbindungen dieses Typs zu synthetisieren.

Experimentelles

1: Unter Luft- und Feuchtigkeitsschutz wurden 6.25 mL einer 1.6 M Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan tropfenweise zu einer eisgekühlten Et_2O -Lösung von $\text{H}_2\text{P}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})$ (0.61 mL, 5 mmol) gegeben. Die gelbe Suspension wurde

weitere 2 h gerührt und anschließend mit einer Kanüle in eine Lösung von $(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3\text{GaCl}_2$ in Toluol/ Et_2O (20 mL), die aus GaCl_3 (0.88 g, 5 mmol) und $(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3(\text{Et}_2\text{O})$ (2.3 g, 5 mmol) erhalten wurde^[15], transferiert. Dabei entstand eine gelbe Lösung, die nach 12 h Rühren filtriert, auf 15 mL eingengt und nochmals filtriert wurde. Kühlung auf -20°C ergab **1** in Form fast farbloser, blaßgelber Kristalle. Ausbeute: 1.1 g (45%); beim Erhitzen erfolgt bei $\approx 155^\circ\text{C}$ Desolvatation und bei $> 200^\circ\text{C}$ Zersetzung.

Eingegangen am 10. Dezember 1990 [Z 4315]

CAS-Registry-Nummern:

1, 133777-58-9; **1** · Et_2O · PhMe, 133814-67-2; $\text{H}_2\text{P}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})$, 822-68-4; $(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3\text{GaCl}_2$, 133777-59-0; $(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2$, 133777-60-3; GaCl_3 , 13450-90-3.

- [1] R. A. Bartlett, X. Feng, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6817.
- [2] H. V. R. Dias, P. P. Power, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1270; *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 144.
- [3] M. A. Petrie, S. C. Shoner, H. V. R. Dias, P. P. Power, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1033.
- [4] P. P. Power, *Angew. Chem.* **102** (1990) 527; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 449.
- [5] K. M. Waggoner, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1699.
- [6] R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 3660.
- [7] N. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 3379.
- [8] K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, unveröffentlicht.
- [9] P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **400** (1990) 49.
- [10] W. H. Fink, J. J. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 3393.
- [11] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. Ruiz, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1169; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1150. In dieser Publikation wird die Struktur der viergliedrigen Ga_2P_2 -Ringverbindung $[(2,6\text{-}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{GaPSiPh}_3]_2$ **2** mit vierfach koordinierten Ga- und dreifach koordinierten P-Zentren beschrieben.
- [12] Kristalldaten für **1** bei 120 K (CuK_α -Strahlung, $\lambda = 1.54178 \text{ Å}$): $a = 12.819(2)$, $b = 17.445(3)$, $c = 20.107(3) \text{ Å}$, $\alpha = 101.10(1)$, $\beta = 107.93(1)$, $\gamma = 90.57(1)$, $Z = 2$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.294 \text{ g cm}^{-3}$, $V = 4186.3(12) \text{ Å}^3$, 5251 unabhängige, beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$). Die Daten wurden auf einem Siemens-P3R-Diffraktometer mit einem LT-2-Tiefen- und -Temperaturgerät und einer Drehanode erhalten. Im Kristallgitter sind Et_2O - und PhMe-Moleküle eingelagert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55145, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] Strukturen von Systemen, die Bindungen zwischen Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe wurden – im Zusammenhang mit ihrer Verwendung als Halbleitervorstufen – in einem Übersichtsartikel zusammengestellt: A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1208.
- [14] K. M. Waggoner, S. M. Parkin, D. C. Pestana, H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 3597.
- [15] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

Synthese von Heterocyclen durch Tandemreaktionen: Beckmann-Umlagerungen/Allylsilan-Cyclisierungen**

Von Dieter Schinzer* und Yunxin Bo

Diastereoselektive Cyclisierungsreaktionen zu fünf- bis achtgliedrigen Ringen durch intramolekulare Sakurai-Reaktionen sind eine präparativ nützliche Methode^[1]. Hier beschreiben wir nun erstmals die Nutzung dieser Methode zur Synthese von Heterocyclen durch Tandemreaktionen funktionalisierter Oxime. Die dazu benötigten Edukte wie **1** und **2** ($\text{R} = \text{H}$) sind leicht durch Alkylierung einfacher Oxime zugänglich^[2]. Durch Rühren in Chloroform (Säure-Katalyse) lassen sie sich auch in die (*E*)-konfigurierten Isomere **3** bzw. **4** ($(Z):(E)$ -Verhältnis ca. 2.5:1) überführen. Die Reaktion mit Mesylchlorid liefert die entsprechenden Methansulfonate **1-4** ($\text{R} = \text{Ms}$).

[*] Prof. Dr. D. Schinzer, Y. Bo
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.