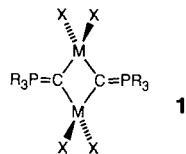


- [A₂VOP₂O₇] (A = Cs, Rb): K. H. Lii, S. L. Wang, *ibid.* **1989**, *82*, 239; [AVP₂O₇] (A = Li – Cs): K. H. Lii, Y. P. Wang, Y. B. Chen, S. L. Wang, *ibid.* **1990**, *86*, 143, zit. Lit.; [NaVOPO₄]: K. H. Lii, C. H. Li, T. M. Chen, S. L. Wang, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 67; [RbV₃P₃O₁₇₊₁]: K. H. Lii, C. S. Lee, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3298.
- [7] [A_{0.5}VOPO₄] · xH₂O (A = Na, x = 2.0; A = K, x = 1.5): S. L. Wang, H. Y. Kang, C. Y. Cheng, K. H. Lii, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3496; [K₂(VO)₂P₃O₉(OH)₃] · 1.125H₂O: K. H. Lii, H. J. Tsai, *ibid.* **1991**, *30*, 446; [K₃(VO)₃(HPO₄)₂]: *J. Solid State Chem.* **1991**, *91*, 331.
- [8] [LiVOPO₄]: A. V. Lavrov, V. P. Nikolaev, G. G. Sadikov, M. A. Porai-Koshits, *Sov. Phys. Dokl. (Engl. Transl.)* **1982**, *27*, 680.
- [9] [NH₄(VO)(HPO₄)]: K. H. Lii, N. S. Wu, B. R. Chen, *J. Solid State Chem.* **1992**, *97*, 283.
- [10] [Ca₂V(PO₄)(HPO₄)₂] · H₂O und [Ca₂V(PO₄)(P₂O₇)]: K. H. Lii, N. S. Wen, C. C. Su, B. R. Chen, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 439; [Cs₃V₃P₃O₁₆]: A. V. Lavrov, V. P. Nikolaev, G. G. Sadikov, M. Ya, *Sov. Phys. Dokl. (Engl. Transl.)* **1981**, *26*, 631; [CsV₂P₃O₁₆]: B. Klinert, M. Z. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *567*, 87; [Na₃V₃P₃O₁₆]: C. Delmar, R. Olazcuage, F. Cherkaoui, R. Brochu, G. LeFlen, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1978**, *287*, 169.
- [11] A. Müller, M. T. Pope, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34.
- [12] R. C. Haushalter, L. A. Mundi, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 31.
- [13] K₄(Me₂NH₂)₂[V₁₀O₁₀(OH)₄(PO₄)₇(H₂O)₂] · 4H₂O: V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubietra, C. J. O'Connor, *Science*, im Druck.
- [14] K₂[(V^{IV}O)₂V^{III}(PO₄)(H₂PO₄)(H₂O)₂]: R. C. Haushalter, C. J. O'Connor, M. Thompson, Z. Wang, J. Zubietra, *Inorg. Chem.*, im Druck; K[V^{IV}OV^{III}(HPO₄)₃(H₂O)₂]: *ibid.*, im Druck.
- [15] Die Reaktion von V₂O₅ (Korngroße 325 mesh), CH₃PO₄H₂, H₃PO₄, H₂N(CH₂)₂NH₂ und H₂O im Molverhältnis 0.95:1:2.79:7.33:6.73:1056.5 in einer mit Teflon ausgekleideten Parrschen Säureaufschlußbombe (23 mL, Füllvolumen 30%) lieferte innerhalb von vier Tagen bei 200 °C zwei Produkte. Das Phosphat **1** bildet sich in Form blauer rautenförmiger Tafeln mit über 80% Ausbeute (bezogen auf die Gesamtmenge V), während das amorphe weiße Produkt mit weniger als 20% Ausbeute gebildet wurde. Es ist uns nicht gelungen, diese Reaktionsbedingungen so abzunehmen, daß weniger Nebenprodukte anfielen.
- [16] **1**: monoklin, Raumgruppe *P2₁/n* mit *a* = 14.313(3), *b* = 10.151(2), *c* = 18.374(4) Å, β = 90.39(2)°, V = 2669.5(10) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.086 g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 20.4 cm⁻¹, *R* = 0.0565 für 2084 Reflexe mit $2\theta < 45^\circ$ und $I < 3\sigma(I)$ (248 Parameter); Rigaku-AFC5S-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte MoK_α-Strahlung. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL-Programmpaket). Eins der (H₃NCH₂CH₂NH₃)⁺-Ionen zeigt bei einer der terminalen NH₃-Gruppen eine Fehlordnung bezüglich zwei Lagen; die Fehlordnung wurde modelliert, indem die Besetzungsparameter (N) bei jeder Lage als 0.75 bzw. 0.25 fixiert wurden. Die anderen organischen Kationen waren an den Inversionszentren fehlgeordnet und wurden als feste Gruppen mit C-C-Abständen von 1.48(2) Å und C-N-Abständen von 1.41(2) Å modelliert. Die Fehlordnung der Gruppen kommt in den großen thermischen Parametern dieser Kationen zum Ausdruck. Ein solches Verhalten ist bei Strukturen dieses Typs nicht ungewöhnlich, da die Kationen in großen Hohlräumen sind und sich stark bewegen können. Die anderen Parameter sind normal. Die Wasserstoffatome konnten auf der letzten Differenz-Fourier-Karte nicht lokalisiert werden. Sie wurden – mit Ausnahme der Phosphat-OH-Gruppen, die weder in fixierte noch in beobachtete Positionen eingeführt wurden –, auf ihre geometrisch berechneten Positionen gelegt und als „Reiter“ auf den zugehörigen Kohlenstoff- oder Stickstoffatomen behandelt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56810, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] Die Zuordnung der Oxidationsstufen zu den Vanadiumzentren ist mit den beobachteten Geometrien und mit Valenzsummenberechnungen in Einklang. I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 1957.
- [18] D. Beltran-Porter, P. Amoros, R. Ibanez, E. Martinez, A. Beltran-Porter, *Solid State Ionics*, **1989**, *32/33*, 57.

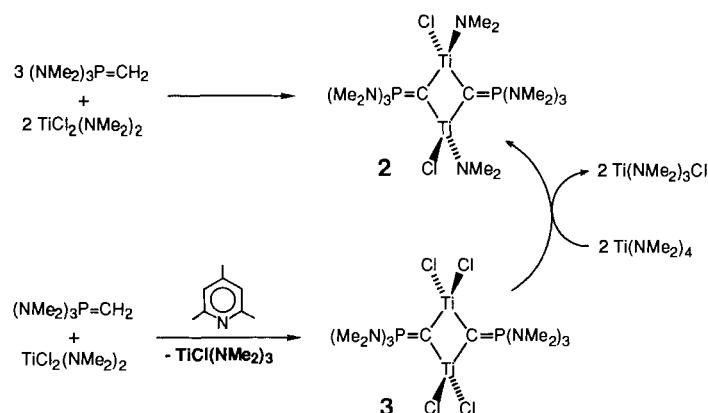
Ti^{IV}-Komplexe mit Brücken-Ylidliganden: Verbindungen mit zwei oxophilen Zentren und Reaktionen mit Aldehyden

Von Karin A. Hughes, Pablo G. Dopico, Michal Sabat und M. G. Finn*

Die von Schmidbaur et al.^[1] beschriebenen Komplexe der Metalle der vierten Nebengruppe mit verbrückenden Ylidliganden mit der allgemeinen Struktur **1** bieten mit Phosphor und fröhlem Übergangsmetall eine interessante Kombination von Oxophilen. Wir berichten hier über zwei neue Beispiele aus dieser Klasse von Metallacyclen und über die selektive Allenbildung bei ihren Reaktionen mit aromatischen Aldehyden.



Wird (Me₂N)₃P=CH₂ im Überschluß nach der allgemeinen Vorschrift von Schmidbaur et al.^[1c, d] mit TiCl₂(NMe₂)₂ behandelt, wobei das Phosphor-Ylid sowohl als Base als auch als Nucleophil dient, so wird der Komplex **2** erhalten, der erste dieser Art mit unterschiedlichen terminalen Liganden am Titan (Schema 1). Die Röntgenkristallstrukturana-



Schema 1. Synthese der Komplexe **2** und **3**.

lyse von **2** ergab die in Abbildung 1 gezeigte zentrosymmetrische Struktur mit *trans*-Anordnung der Cl-Liganden^[2]. Die Bindungslängen und -winkel in **2** sind denen im analogen Komplex $\{(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}=\text{C}-\text{TiCl}_2\}_2$ ^[1c] ähnlich, doch sind aufgrund der π -Bindung zwischen Amidoliganden und Titan in **2** die Ti-Cl-Bindungen geringfügig länger und die C1-P1-Bindungen kürzer.

Zugabe von 2,4,6-Trimethylpyridin zu einer äquimolaren Mischung aus Ylid und TiCl₂(NMe₂)₂ führt mit 17% Ausbeute zum neuen Metallacyclus $\{(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{C}-\text{TiCl}_2\}_2$ **3** anstelle von **2** (Schema 1). Die Rohproduktmischung enthielt einen hohen Anteil TiCl(NMe₂)₃, entstanden durch Disproportionierung von TiCl₂(NMe₂)₂, was impliziert, daß das andere Disproportionierungsprodukt, TiCl₃(NMe₂), das aktive Reagens bei der Synthese von **3** ist. Setzt man aber TiCl₃(NMe₂) statt TiCl₂(NMe₂) ein, so wird **3** mit dersel-

[*] Prof. M. G. Finn, K. A. Hughes, P. G. Dopico, M. Sabat
Department of Chemistry, University of Virginia
Charlottesville, VA 22901 (USA)

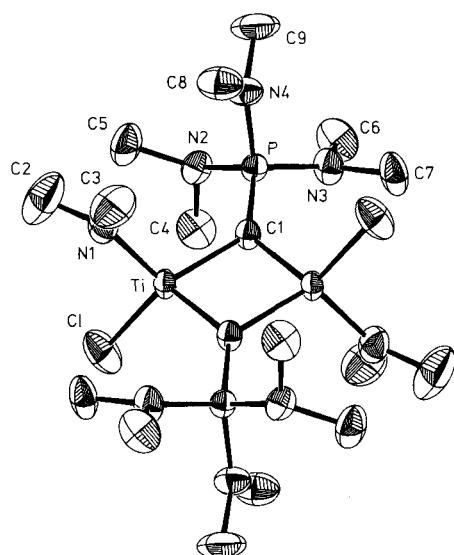


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti-C1 2.303(2), Ti-N1 1.928(4), Ti-C1 2.014(4), Ti-C1* 1.936(4), C1-P 1.693(4), P-N2 1.673(4), P-N3 1.660(4), P-N4 1.650(4); C1-Ti-C1 115.5(1), C1-Ti-C1* 114.8(1), N1-Ti-C1 111.7(2), C1-Ti-C1* 87.6(2), Ti-C1-Ti* 92.4(2), Ti-C1-P 131.8(2), Ti*-C1-P1 135.5(2).

ben Ausbeute erhalten^[3]. Aufgrund dieser Beobachtungen und des Verlustes einer Ti-gebundenen NMe_2 -Gruppe bei der Isolierung von **3** ist anzunehmen, daß der entscheidende Schritt bei der Synthese die Kristallisation des Metallacyclus ist, die in nur geringer Ausbeute verläuft und die Triebkraft für den Austausch des Chlorid- gegen den Amidliganden am Titan ist.

Beim Komplex **3** verlaufen Ligandenaustauschreaktionen am Titan ohne Aufbrechen des Metallacyclus. Mit 2.5 Äquivalenten $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ reagiert **3** bei Raumtemperatur quantitativ in ungefähr einer Stunde zu **2**; eine NMR-Analyse gibt Hinweise auf die Bildung eines Intermediats, bei dem es sich vermutlich um den Ylidkomplex mit nur einer Amidgruppe am Titan handelt (Schema 1). Dieser Austauschprozeß ist wesentlich langsamer als bei vielen anderen Titanhalogeniden, -amiden und -alkoxiden, was auf sterische Hinderungen an den Metallzentren zurückzuführen sein dürfte. Diese zeigt sich weiter in der nur langsam Zersetzung (mehrere Tage) von **2** und **3** in Gegenwart von Benzophenon im großen Überschuß, wobei keine organischen Produkte charakterisiert werden konnten.

Der Metallacyclus **3** reagiert jedoch in THF augenblicklich mit 4-Methyl- und 4-Methoxybenzaldehyd im Überschuß zu den entsprechenden 1,3-Diarylallenem mit 43 bzw. 40% Ausbeute (bezogen auf eine Erwartung von zwei Äquivalenten Allen pro Metallacyclus, Schema 2). Der Titanamid-Komplex **2** reagiert analog mit 4-Methylbenzaldehyd in 20% Ausbeute.

Diese Befunde erinnern an die Reaktionen silylsubstituierter Phosphor-Ylide mit Ketonen zu Allenen und Olefinen in äquimolaren Anteilen^[4], für die vorgeschlagen wurde^[4a], das Ylid verhalte sich als Base *und* als Nucleophil. Da in den Reaktionen von **2** und **3** nur Allenen entstehen – die Reaktionen müssen sich daher mechanistisch von denen der Silyl-Ylide unterscheiden –, muß im Verlauf der Reaktion eines der beiden Ylid-Kohlenstoffzentren von **2** und **3** stark basisch werden. Gibt man zwei Äquivalente der Base $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ zum Metallacyclus **3** (was keine Änderung in der NMR-Verschiebungen von **3** hervorruft), so tritt die Nucleophilie der Ylidfunktionalität in den Vordergrund, und die Ausbeute bei der Allenbildung aus 4-Methylbenzaldehyd steigt auf 58%. Weiterhin werden aus den Komplexen **2** und **3** und aromatischen Aldehyden in Gegenwart von CH_2Cl_2 keine Allenen gebildet, doch können die Komplexe ohne Zersetzung aus CH_2Cl_2 -haltigen Lösungsmittelgemischen umkristallisiert werden. Daraus ist zu schließen, daß eines oder mehrere der Intermediate bei der Reaktion deutlich basischer sind als die anfänglichen Metallacyclen. In Einklang mit dem stark basischen Verhalten der Reaktionsmischung steht auch die Beobachtung, daß Komplex **3** und Cyclohexancarbaldehyd nicht das entsprechende Allen liefern, sondern die isomeren Diene **4** mit 14% Ausbeute (Verhältnis $E:Z = 3.5:1$, Schema 2). In Gegenwart von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (acht Äquivalente pro Äquivalent **3**) steigt die Ausbeute an **4** auf 51% bei $E:Z = 7.9:1$.

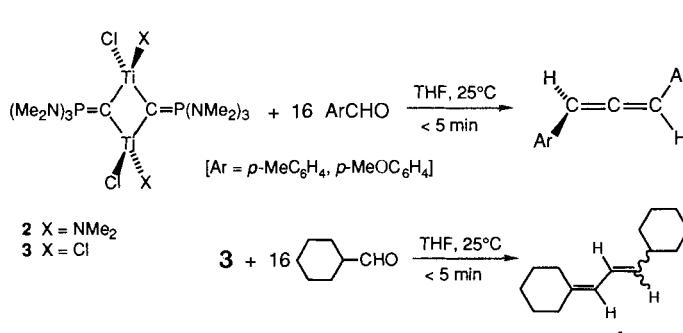
Das metallsubstituierte Ylid vom Strukturtyp **1** kann daher, aufgrund der (zweimal) zwei oxophilen Zentren als Syntheseäquivalent für ein Kohlenstoffatom^[5] für die selektive Bildung von Allenen aus ungehinderten aromatischen Aldehyden gelten. Zwar sind viele metallierte Ylide bekannt^[6], doch ist eine solche Reaktivität zuvor noch nicht festgestellt worden^[7, 8]. Modifikationen der Liganden an den Titan- und Phosphorzentren in **1** könnten den Einsatz einer größeren Vielfalt von Substraten und die enantioselektive Synthese von Allenen ermöglichen.

Arbeitsvorschriften

2: 2.089 g (12 mmol) $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CH}_2$ wurden mit 1.639 g (8 mmol) $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$ (hergestellt durch Mischen äquimolarer Mengen von TiCl_4 und $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ in einer 1:1-Mischung aus Toluol/ Et_2O bei Raumtemperatur) versetzt. Nach Entfernen eines grauen Niederschlags und Umkristallisation des verbliebenen Produkts aus Hexan wurden 0.069 g **2** in Form extrem lufempfindlicher rubinroter Kristalle erhalten (Ausbeute: 3%). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, ca. 25°C): $\delta = 3.69$ (s, 12H), 2.35 (d, $J_{\text{p},\text{H}} = 10.2$ Hz, 36H); in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$: $\delta = 3.95$ (s, 12H), 2.62 (d, $J_{\text{p},\text{H}} = 9.9$ Hz, 36H); $^{13}\text{C-NMR}$ einer Probe, die mit ^{13}C -angereichertem Ylid hergestellt worden ist (C_6D_6 , 75.2 MHz, ca. 25°C): $\delta = 311.8$ ($^1\text{J}_{\text{p},\text{C}} = 46.6$ Hz), 47.0, 37.5; $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz, ca. 25°C, Referenz: externe H_3PO_4): $\delta = 23.3$.

3: 0.123 g (0.70 mmol) $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CH}_2$ wurden mit 0.144 g (0.70 mmol) $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$ und 0.337 g (2.8 mmol) 2,4,6-Trimethylpyridin in Toluol bei Raumtemperatur behandelt. Nach Entfernen eines grauen Niederschlags und Umkristallisation des verbliebenen Produkts aus Toluol wurden 0.045 g **3** in Form lufempfindlicher orangener Kristalle erhalten (Ausbeute: 17%). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, ca. 25°C): $\delta = 2.19$ (d, $J_{\text{p},\text{H}} = 10.5$ Hz). Die Reinheit wurde durch Integration nach Zusatz einer definierten Menge 1,4-Dioxan als internem Standard ermittelt. $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz, ca. 25°C, Referenz: externe H_3PO_4): $\delta = 26.5$.

Typische Allensynthese: Eine violette Lösung von 0.075 g (0.13 mmol) **3** in 10 mL THF wurde unter Stickstoff mit einer Lösung von 0.245 g (2.0 mmol) 4-Methylbenzaldehyd in 2 mL THF bei Raumtemperatur versetzt. Innerhalb 5 min wurde die Lösung gelb, wodurch das Ende der Reaktion angezeigt wurde. An die Zugabe von wasserfreiem MgSO_4 und Filtration, um titanhaltige Nebenprodukte zu entfernen, schloß sich eine Flash-Chromatographie an Kieselgel an (Laufmittel niedrigsiedender Petrolether/ CH_2Cl_2 1:1). Ausbeute 0.024 g (0.11 mmol), 1,3-Bis(4-methylphenyl)allen (43%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, ca. 25°C): $\delta = 7.28$ (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 6.59 (s, 2H), 2.37 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.2 MHz, ca. 25°C): $\delta = 207.9$ (Allen-C2), 137.6, 131.4, 130.0, 127.5, 98.8 (Allen-C1 und C3), 21.8; IR (CDCl_3): ν [cm $^{-1}$] = 2925, 2863, 1935, 1702, 1605, 1510, 1178, 883; korrekte CH-Analyse.



Schema 2. Synthese von Allenen und eines Dienes aus **2** und **3**. Ar = Aryl.

Eingegangen am 13. Oktober,
veränderte Fassung am 16. Dezember 1992 [Z 5623]

- [1] Übersichten: a) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 907; b) *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 62. Beispiele: c) H. Schmidbaur, R. Pichl, G. Müller, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 574; d) H. Schmidbaur, W. Scharf, H.-J. Fuller, *Z. Naturforsch. B* **1977**, 32, 858; e) H. Schmidbaur, R. Pichl, G. Müller, *ibid.* **1986**, 41, 395; f) H. Schmidbaur, R. Pichl, *ibid.* **1985**, 40, 352; g) H. Schmidbaur, R. Pichl, G. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 789.
- [2] Kristallstrukturanalyse von **2**: $C_{18}H_{48}Ti_2P_2Cl_2N_8$, $M_r = 605.28$, triklin, Raumgruppe $P1$ (Nr. 2), $a = 9.779(3)$ Å, $b = 10.475(4)$ Å, $c = 8.242(3)$ Å, $\alpha = 109.00(3)$ °, $\beta = 99.93(3)$ °, $\gamma = 78.46(3)$ °, $V = 776.8(5)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.294$ g cm⁻³, $\lambda = 0.71069$ Å, $T = 243$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.04$ cm⁻¹. Datensammlung auf einem Diffraktometer Rigaku AFC6S, $\omega/2\theta$ -Scans ($2\theta_{\text{max}} = 46.0$ °). Kristallabmessungen $0.43 \times 0.31 \times 0.15$ mm³; der Kristall war unter N₂ in einer Quarzkapillare eingeschmolzen. Von 2301 Reflexen waren 2152 unabhängig, 1557 wurden zur Strukturverfeinerung verwendet. Strukturlösung mit direkten Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Quadrate, $R = 0.037$, $R_w = 0.051$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [3] Siehe [1d] für eine ähnliche Beobachtung.
- [4] a) H. Schmidbaur, H. Stühler, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 321; b) H. Gilman, R. A. Tomasi, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3647; c) Siehe auch [1b] und F. Plénat, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 4705.
- [5] Andere Beispiele: a) H. Schmidbaur, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1979**, 27, 620; b) C. N. Matthews, G. H. Birum, *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 373; c) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 47, 391; d) K. Itoh, H. Hayashi, M. Fukui, Y. Ishii, *ibid.* **1974**, 78, 339; e) H. Berke, E. Lindner, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 668; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 667.
- [6] Siehe [1a] und W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, 48, 1.
- [7] Verwandte Allensynthesen: a) aus $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ und Iminen bei hoher Temperatur: H. J. Bestmann, F. Seng, *Tetrahedron* **1965**, 21, 1373; b) aus Phosphor-Yilden und CO₂: H. J. Bestmann, T. Denzel, H. Salbaum, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1275; c) aus Phosphaallen-Yilden mit Elektronendefizit und Ketonen: H. J. Bestmann, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 771; *Angew. Chem.* **1977**, 89, 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 349; R. W. Saalfrank, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4405; d) über Alkinyl-Ylide: H. J. Bestmann, H. Frey, *Synthesis* **1984**, 243; e) aus 1,1-Dimetallioalken-Intermediaten: T. Yoshida, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1276; R. D. Dennehy, R. J. Whity, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 35; C. E. Tucker, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9888; f) aus Vinylidentitankomplexen: S. L. Buchwald, R. H. Grubbs, *ibid.* **1983**, 105, 5490; g) aus Carben-chromkomplexen und Phosphor-Yilden: M. R. Sestruck, M. Miller, L. S. Hegedus, *ibid.* **1992**, 114, 4079.
- [8] Wir haben Allene und Diene auch durch Reaktion von Aldehyden mit einem einfach substituierten Titan-Ylid-Reagens (aus $\text{TiCl}_3\text{O}i\text{Pr}$, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PCH}_2$ und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$) erhalten: K. A. Reynolds, P. G. Dopico, M. J. Sundermann, K. A. Hughes, M. G. Finn, *J. Org. Chem.* **1993**, im Druck. Diese Reaktion verläuft über ein intermediäres Vinylphosphonium-salz und nicht über einen Ylid-verbrückten Metallacyclus des in dieser Zeitschrift diskutierten Typs. Bei beiden Prozessen könnten aber Phosphaallene vom Typ $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{C}=\text{CHAr}$ beteiligt sein.

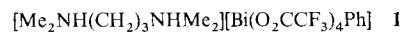
Strukturveränderungen im Anion $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4\text{Ph}]^{2-}$: selektive Kation-Anion-Wechselwirkungen unter Beteiligung von Wasserstoffbrücken**

Von Steven R. Breeze und Suning Wang*

Wasserstoffbrücken spielen eine entscheidende Rolle für die Form und Funktion von Molekülen^[1] und beeinflussen auch Festkörperstrukturen^[2]. Über Wasserstoffbrücken läßt sich auch die Zusammenlagerung von Molekülen kontrollieren, was häufig bei der Synthese supramolekularer Verbände und anorganischer Vorstufen für Festkörpermaterialien genutzt wird^[3]. Systematische Untersuchungen,

wie sich Wasserstoffbrücken auf die Geometrie und Stabilität anorganischer Komplexe auswirken, sind jedoch selten. Wir stellen hier den anionischen Bismutkomplex $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4\text{Ph}]^{2-}$ vor, dessen Struktur im Kristall drastisch durch Bildung von Wasserstoffbrücken mit dem Gegenion beeinflußt wird.

Die Reaktion von BiPh₃ mit Trifluoressigsäure und *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-propandiamin (tmpda) im Verhältnis 1:4:1 lieferte **1** in guter Ausbeute. Das Anion in **1** hat



im Festkörper eine becherartige Struktur (Abb. 1)^[4]. Das Bi³⁺-Ion ist quadratisch-pyramidal von einem Kohlenstoffatom der Phenylgruppe und vier Sauerstoffatomen der Acetatoliganden umgeben; die Bindungslängen weisen keine Besonderheiten auf. Das freie Elektronenpaar weist wahr-

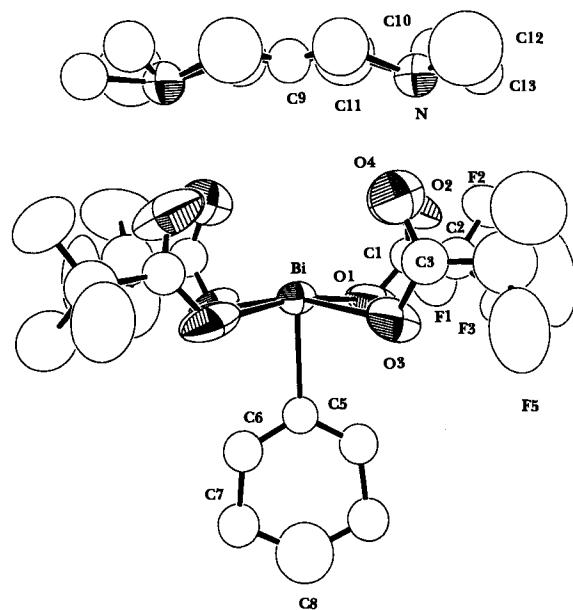


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Bi-O1 2.38(3), Bi-O3 2.42(2), Bi-C5 2.28(4), O1-Bi-O1' 169(1), O3-Bi-O3' 165(1).

scheinlich in die zum Oktaeder fehlende Ecke. Das Bismutatom liegt 0.27 Å über der Ebene O1-O3-O1'-O3'. **1** hat eine zweizählige Drehachse, das Diammonium-Ion ist bezüglich dieser Achse fehlgeordnet. Das ungewöhnlichste Strukturmerkmal des Anions ist die Orientierung der vier Trifluoracetatoliganden – sie sind alle nach oben gerichtet und geben diesem so eine becherartige Form. Es wäre zu erwarten gewesen, daß diese Acetatoliganden zur Minimierung der Abstoßung zwischen den negativ geladenen Sauerstoffzentren voneinander wegweisen. Wir meinen, daß diese ungewöhnliche Orientierung der Acetatoliganden ihren Grund in Wasserstoffbrücken zwischen den Diammonium-Ionen und den Trifluoracetatoliganden hat. Die Abstände N-O2 und N-O4 betragen 2.82(4) bzw. 3.01(4) Å, ähneln also der Summe der van-der-Waals-Radien (3.05 Å), was für schwache Wasserstoffbrücken spricht^[5]. Wahr könnten die Positionen der Protonen durch Röntgenbeugung nicht ermittelt werden, doch glauben wir, daß sie an die Stickstoffatome des Diamins gebunden sind und Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen der Acetatoliganden bilden, da das Amin eine viel stärkere Lewis-Base ist als der Trifluoracetatoligand. Die Winkel C1-O2-N und C3-O4-N betragen 173(3) bzw. 139(3)°. Die beiden Protonen fungieren als eine Art

[*] Prof. Dr. Wang, S. R. Breeze

Department of Chemistry and Biochemistry
University of Windsor, Windsor, Ontario, N9B 3P4 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council gefördert.