

- [10] a) M. Herberhold, F. Wehrmann, D. Neugebauer, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, 329; b) M. D. Clerk, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1607.
- [11] M. Herberhold, G. Süß, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 700.
- [12] 1 und 2 kristallisieren unter Bildung diamantartiger Netzwerke mit einer ganzen Reihe von linearen, bifunktionellen Wasserstoffbrücken-Acceptor-ten. So bilden z.B. 1,4-Diaminobenzol, 1,2-Diaminoethan und 4,4'-Dipyridin zwei-, drei- bzw. vierfach durchdringende diamantartige Netzwerke: a) S. B. Copp, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8719 und unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] a) Die Kristalle wurden in heißem Acetonitril gezüchtet; sie zersetzen sich bei 200 °C und sind bei Raumtemperatur in aprotischen organischen Solventien unlöslich. IR(KBr) [cm⁻¹]: ν_{OH} = 2859(s); ν_{CO} = 2013(s), 1904(s). Raumgruppe *P*2₁/n (Nr. 14, nicht Standard); *a* = 17.2454(16), *b* = 10.2592(8), *c* = 19.7952(20) Å, β = 101.384(12)^o, *V* = 3343.3(5) Å³; ρ_{ber.} = 1.57 g cm⁻³; *Z* = 4; 2178 (von 3205) beobachtete (*I* > 3σ_I, 2θ 2–40^o) Reflexe; *R* = 0.038, *R*_w = 0.041. Die Wasserstoffatome an OH, CH₃ und einem Satz der NH₂-Gruppen wurden über Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und in ihrer Position bestimmt. Die CH₂-Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen gefunden (*d*_{C-H} = 1.08 Å); ein Satz von NH₂-Wasserstoffatomen konnte nicht lokalisiert werden. Intramolekulare Abstände und Winkel liegen im erwarteten Bereich. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge, CB21EZ, Großbritannien, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [14] Die Kristalle wurden in heißem CHCl₃ gezüchtet, zersetzen sich bei 150 °C und sind in aprotischen organischen Solventien unlöslich. IR(KBr) [cm⁻¹]: ν_{OH} = 3314(s), 2964(s); ν_{CO} = 2019(s), 1929(s). Raumgruppe *P*4₂,2,2 (Nr. 94); *a* = 21.4558(18), *c* = 15.5713(23) Å, *V* = 7168.3(12) Å³; ρ_{ber.} = 1.67 g cm⁻³; 2133 (von 3001) beobachtete (*I* > 3σ_I, 2θ 2–40^o) Reflexe; *R* = 0.043, *R*_w = 0.040. Die Positionen der Wasserstoffatome (OH, CH₂) wurden bei der Verfeinerung (Methode der kleinsten Quadrate) errechnet und bestimmt. Das Enantiomorph wurde durch Friedel-Äquivalente und die Rogers-Methode lokalisiert. Die Lösungsmittel-Moleküle liegen fehlgeordnet vor. Verfeinerung aller Lösungsmittelatome als Kohlenstoffatome mit dem Gitterplatz als Variable lieferte zwei Solvens-Moleküle. Alle intramolekularen Abstände und Winkel liegen im erwarteten Bereich. Siehe auch [13b].
- [15] Die Kristalle sind in aprotischen organischen Solventien und selbst in heißem Acetonitril unlöslich, werden bei ca. 150 °C undurchsichtig, zeigen dann aber bis 250 °C keine erkennbare Zersetzung. IR(KBr) [cm⁻¹]: ν_{OH} = 2744(s); ν_{CO} = 2011(s), 1915(s). Raumgruppe *P*2/c (Nr. 13); *a* = 10.5407(10), *b* = 11.6973(10), *c* = 17.868(2) Å, β = 94.37(4)^o, *V* = 2196.7(4) Å³; ρ_{ber.} = 2.31 g cm⁻³; *Z* = 2; 2876 (von 3873) beobachtete (*I* > 3σ_I) Reflexe; *R* = 0.033, *R*_w = 0.038. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet (CH) oder durch Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und bei der Verfeinerung (Methode der kleinsten Quadrate) endgültig festgelegt. Alle intramolekularen Abstände und Winkel liegen im erwarteten Bereich. Bei Abwesenheit von Methanol entsteht ein vierzähliges überdiamantartiges Netzwerk mit zwei clathratartig eingeschlossenen Acetonitril-Molekülen pro Molekül 1 bzw. 2 (siehe [12]). Siehe auch [13b].
- [16] Vier unabhängige, gefaltete, nicht ebene und sich durchdringende Netzwerke wurden als Folge von Selbstorganisation bei 1,3,5-Benzoltricarbonsäure beobachtet: a) D. J. Duchamp, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr. Ser. B* **1969**, *25*, 5; b) F. H. Herbstein, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *140*, 107.
- [17] Während die Struktur von 1·1.5HMTA ein Einzelfall ist und sich wahrscheinlich nicht verallgemeinern lässt, ist die „Maschendrahrt“-Anordnung, die in Kristallen von 1·2DAP beobachtet wurde, reproduzierbar (1·2 Diacetonalkohol); teppichartige Strukturen mit den gleichen Abmessungen wie bei 2·2Dipy·2MeOH können auch mit *n*BuOH und *i*PrOH erhalten werden. M. J. Zaworotko, S. B. Copp, S. Subramanian, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] Wie von einem der Gutachter angemerkt, sind die hier vorgestellten, über Wasserstoffbrücken verknüpften Netzwerke nicht die einzigen, die man aus metallorganischen Verbindungen mit multiplen Wasserstoffbrücken-Donorfunktionen erhalten kann. [(Me₃Sn)₂Fe(CN)₆]·2H₂O bildet z.B. unendliche Netzwerke, wenn die gebundenen Wassermoleküle mit verbrückenden Wasser- (U. Behrens, A. K. Brimah, R. D. Fischer *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 325) oder Dioxanmolekülen (M. Adam, A. K. Brimah, R. D. Fischer, L. Xing-Fu, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1597) Wasserstoffbrücken bilden. Die über Wasserstoffbrücken verknüpften Ketten sind durch Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen vernetzt.

Phosphinidentantal(v)-Komplexe des Typs $[(\text{N}_3\text{N})\text{Ta}=\text{PR}]$ als Phospha-Wittig-Reagentien ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}, t\text{Bu}; \text{N}_3\text{N} = (\text{Me}_3\text{Si}\ddot{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$)**

Von Christopher C. Cummins, Richard R. Schrock* und William M. Davis

Wir berichten hier darüber, daß Komplexe des Typs $[(\text{N}_3\text{N})\text{Ta}=\text{PR}]$ mit terminalen Phosphinidenliganden ($\text{R} = \text{Ph}, c\text{-C}_6\text{H}_{11}(\text{Cy}), t\text{Bu}; \text{N}_3\text{N} = (\text{Me}_3\text{Si}\ddot{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$) leicht herzustellen sind und daß diese Komplexe zudem mit Aldehyden glatt unter Bildung von Phosphaalkenen reagieren. Phosphaalkene^[1, 2], die entweder durch Konjugation^[3] oder durch sterisch anspruchsvolle Substituenten^[4] stabilisiert sind, wurden bereits durch Silylwanderung^[3] oder Dehydrohalogenierung^[4] hergestellt, und Mathey et al. haben eine Phospha-Wittig-Reaktion entwickelt, bei der durch $\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexierung ($\text{M}=\text{Cr}, \text{W}$) stabilisierte Phosphaalkene entstehen^[5]. Die Verwendung von Komplexen mit terminalen Phosphinidenliganden als Phospha-Wittig-Reagentien wurde bisher noch nicht beschrieben, unter anderem vielleicht deshalb, weil Komplexe, die die erforderliche $\text{M}=\text{PR}$ -Verknüpfung enthalten, extrem selten sind^[6]. In den bekannten Beispielen^[7–10] trägt das Phosphoratom immer sterisch sehr anspruchsvolle Substituenten, z.B. die „Supermesityl“-Gruppe (2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂). Unbeständige Phosphinidenkomplexe niedervalenter Übergangsmetalle^[11] sind am Phosphor elektrophil, genauso, wie Fischer-Carbenkomplexe elektrophil am Kohlenstoff sind; wir suchten nach einem Komplex mit einem nucleophilen Phosphinidenliganden^[12]. Vor kurzem synthetisierten wir trigonal-monopyramidale Komplexe, in denen eine freie Koordinationsstelle durch einen analogen N_3N -Liganden stabilisiert wird^[13, 14], und wir kamen zu dem Schluß, daß die von den drei „aufrechtstehenden“ R_3Si -Substituenten gebildete Tasche eine nucleophile Phosphinideneinheit wirksam stabilisieren könnte.

Vereint man pulverförmiges TaCl_5 und $\text{Li}_3(\text{N}_3\text{N})$ ^[14] bei –78 °C in Ether, so bildet sich 1, ein gelber kristalliner Festkörper, den man nach Entfernen von LiCl durch Kristallisieren aus Ether in 32% Ausbeute isolieren kann [Gl. (1), NMR-Daten dieser und weiterer neuer Verbindungen siehe

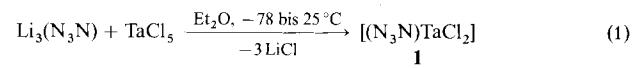
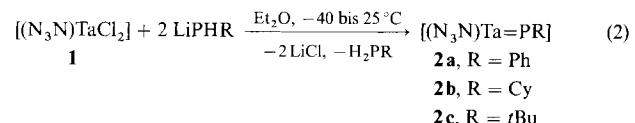


Tabelle 1]. 1 scheint fluktuierend zu sein^[15], da die drei Arme des N_3N -Liganden auf der NMR-Zeitskala äquivalent sind. Umsetzung des Dichlorids 1 mit zwei Äquivalenten LiPHR^[16] lieferte die entsprechenden Phosphinidenkomplexe 2 in guten Ausbeuten [Gl. (2)]. Es ist noch ungeklärt, ob



[*] Prof. Dr. R. R. Schrock, C. C. Cummins, Dr. W. M. Davis^[+]
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Telefax: Int. +617/253-7670

[+] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 91 22827) gefördert. C. C. C. dankt der National Science Foundation für ein Stipendium. – Die Bezeichnung Phosphinidenkomplex wird hier anstelle des IUPAC-konformen Ausdrucks λ^3 -Phosphandiylkomplex verwendet.

sich die Ta-P-Mehrfachbindung durch Dehydrohalogenierung bildet, wobei das zweite Äquivalent Phosphid als Base fungiert, oder ob eine α -Deprotonierung aus einem Bis(phosphid)komplex als Bildungsmechanismus in Frage kommt^[17]; wenn nur ein Äquivalent LiPHPh langsam zu einer Lösung von **1** gegeben wurde, erhält man ein Gemisch aus **2a** und unverändertem **1**.

Tabelle 1. NMR-Daten der Tantalkomplexe **1–3** und der Phosphaalkene **4** [a].

Verb.	^1H	^{13}C	^{31}P
1	3.849 (t, CH_2) 2.500 (t, CH_2) 0.409 (s, SiMe_3)	65.86 (CH_2) 55.76 (CH_2) 2.17 (SiMe_3)	
2a ^[b]	7.842 (t, Ph, <i>ortho</i>) 7.158 (m, Ph, <i>meta</i>) 6.911 (t, Ph, <i>para</i>) 3.519 (t, CH_2) 2.193 (t, CH_2) 0.608 (s, SiMe_3)	158.98 (d, $^1J_{\text{PC}} = 19.7$, Ph) 134.81 (s, Ph) 128.17 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.0$, Ph) 127.43 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.8$, Ph) 54.68 (s, CH_2) 51.50 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.8$, CH_2) 5.49 (d, $^4J_{\text{PC}} = 4.2$, SiMe_3)	175.1
2b	3.513 (t, CH_2) 2.153 (t, CH_2) 3.432 (m, 1H, Cy) 2.401 (m, 2H, Cy) 1.754 (m, 4H, Cy) 1.426 (m, 1H, Cy) 1.152 (m, 3H, Cy) 0.614 (s, SiMe_3)	61.52 (d, $^1J_{\text{PC}} = 26.3$, Cy) 53.73 (s, NCH_2) 51.20 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.3$, NCH_2) 35.79 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.9$, Cy) 27.97 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8.1$, Cy) 26.23 (s, Cy) 6.35 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.7$, SiMe_3)	209.8
2c	3.498 (t, CH_2) 2.149 (t, CH_2) 1.673 (d, $^3J_{\text{PH}} = 11.6$, <i>tBu</i>) 0.593 (s, SiMe_3)	60.34 (d, $^1J_{\text{PC}} = 24.7$, PC) 53.64 (s, CH_2) 51.23 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.6$, CH_2) 34.22 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) 6.33 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.3$, SiMe_3)	227.3
3	3.313 (t, CH_2) 2.145 (t, CH_2) 0.479 (s, SiMe_3)	53.72 (CH_2) 48.80 (CH_2) 2.27 (SiMe_3)	
4a	8.660 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.6$, P=CH) 1.161 (d, $^3J_{\text{PH}} = 10.2$, P <i>tBu</i>) 1.132 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.8$, C <i>tBu</i>)	194.73 (d, $^1J_{\text{PC}} = 48.3$, P=C) 38.05 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.2$, CCMe_3) 32.16 (d, $^1J_{\text{PC}} = 34.2$, PCMe_3) 31.03 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.9$, CCMe_3) 30.42 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.5$, PCMe_3)	275.0
4b ^[c]	9.014 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25.2$, P=CH) 7.639 (m, 2H, Ph) 7.366 (m, 3H, Ph) 1.248 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.4$, <i>tBu</i>)	200.85 (d, $^1J_{\text{PC}} = 40.8$, P=C) 142.80 (d, $^1J_{\text{PC}} = 43.5$, Ph) 131.61 (d, $^3J_{\text{PC}} = 15.2$, Ph) 129.50 (s, Ph) 128.74 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.3$, Ph) 39.03 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15.6$, CMe_3) 30.89 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.0$, CMe_3)	221.7
4c ^[d]	9.073 (d, $^2J_{\text{PH}} = 23.7$, P=CH) 4.497 (m, 2H, C_5H_4) 4.125 (m, 2H, C_5H_4) 3.978 (s, 5H, C_5H_5) 1.192 (d, $^3J_{\text{PH}} = 9.9$, <i>tBu</i>)	175.96 (d, $^1J_{\text{PC}} = 41.7$, P=C)	272.5

[a] C_6D_6 , 25 °C, falls nicht anders angegeben; Kopplungskonstanten in Herz.

[b] ^{13}C -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 . [c] Spektren von **4b** in CD_2Cl_2 . [d] Aufgrund der leichten Dimerisierung zu **5** konnten nicht alle ^{13}C -NMR-Daten von **4c** erhalten werden.

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren (Tabelle 1) der Phosphanidenkomplexe **2** sind aus folgenden Gründen mit der vorgeschlagenen Formulierung in Einklang: 1) Die Anwesenheit eines Phosphoratoms pro Tantalzentrum wird durch die Dublettaufspaltung (J_{CP}) zweier Resonanzsignale von Kohlenstoffatomen des N_3N -Liganden angezeigt; 2) das ^{31}P -NMR-Signal des Phosphanidenliganden wird wie erwartet bei tiefem Feld beobachtet^[18]; 3) die ^{31}P -NMR-Signale aller Phosphanidenkomplexe sind leicht verbreitert (**2a**, $\nu_{1/2} = 105$ Hz; **2b**, 140 Hz; **2c**, 205 Hz), entsprechend der lokalen dreizähligen Symmetrie am Tantal und daraus folgender Verbreiterung durch den Quadrupoleffekt von ^{181}Ta ^[19] (>99 % natürliche Häufigkeit^[20]); 4) die drei Arme des N_3N -Liganden sind auf den ^{13}C - und ^1H -NMR-Zeitskalen äquivalent.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **2b**^[21] bestätigte die für die Phosphanidenkomplexe **2** vorgeschlagene Struktur (Abb. 1). Für eine Ta-P-Mehrfachbindung spricht der kurze Ta-P-Abstand von 2.145(7) Å (die Summe der Kovalenzradien für Ta und P beträgt 2.44 Å^[22]); sie ist auf-

grund von Symmetriebetrachtungen, die die Möglichkeit der Bildung einer Pseudodreifachbindung bei der ungefähr linearen Phosphanidenheit einräumen, zu erwarten. Eine nähere Untersuchung der Struktur legt nahe, daß die Stabilisierung der reaktiven Ta=P-Bindung darauf zurückzuführen ist, daß sie sich im Innern der Tasche befindet, die von den umgebenden SiMe_3 -Substituenten gebildet wird. Diese Gruppen sind so angeordnet, daß sie die Ta=P-Bindung abschirmen, aber das Tantalzentrum ist immer noch durch die drei Spalten zwischen den Armen des N_3N -Liganden zugänglich, und ein Angriff auf das Phosphoratom ist wegen seiner relativ kleinen organischen Substituenten ebenfalls möglich. Diese Kombination von Strukturmerkmalen führt zu stabilen Phosphanidenkomplexen (**2a** kann 12 h in C_6D_6 ohne sichtbare Zersetzung auf 100 °C erhitzt werden), die leicht mit geeigneten kleinen Substraten reagieren.

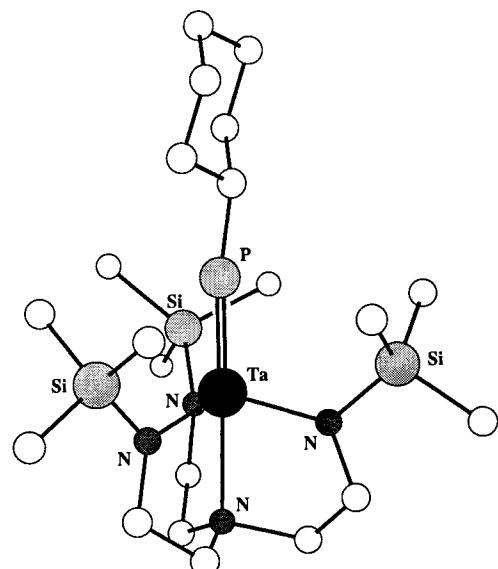
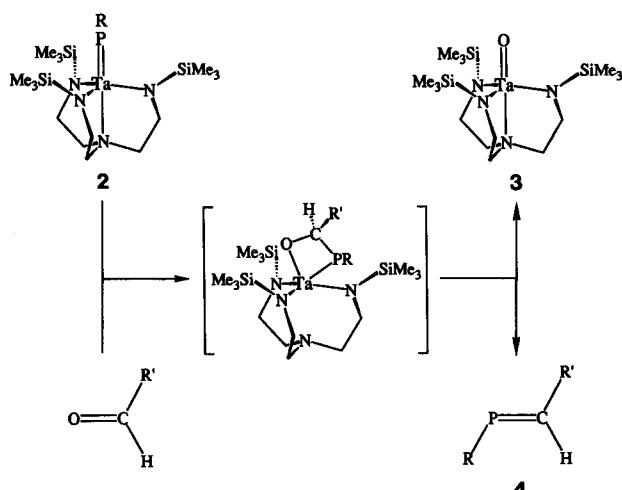


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall.

Aldehyde reagieren glatt mit **2** und liefern dabei stabile Oxotantalkomplexe **3**^[23–25] sowie das entsprechende Phosphaalken **4** (Schema 1). Die Bildung des Phosphaalkens erinnert an die durch höhervalente Alkylidantantal-Komplexe vermittelte Olefinierung von Carbonylverbindungen^[26]. Die



Schema 1. Reaktion von Aldehyden mit **2**.

Reaktion verläuft wahrscheinlich über einen viergliedrigen Metallacyclus^[27], und es wäre interessant zu wissen, welche Rolle der Amin-Donor bei der Bildung oder auch beim Zerfall dieses postulierten Metallacyclus spielt^[28]. Einfache Phosphaalkene sind stabil, wenn sie sterisch anspruchsvolle Substituenten tragen; sie dimerisieren oder oligomerisieren, sobald die Substituenten kleiner werden^[1, 2]. Die folgende Reihe von Experimenten veranschaulicht, daß die Phosphinidenkomplexe **2** in der Lage sind, sowohl stabile als auch reaktive Phosphaalkene in präparativ nützlicher Weise zu erzeugen.

Die Reaktion zwischen $[(N_3N)Ta=PBu]$ **2c** und Pivalaldehyd verlief relativ langsam (vollständig nach 7 h bei 95 °C; Konzentration der Edukte jeweils 0.05 mol L⁻¹), aber glatt zum Phosphaalken **4a** (Schema 2) und **3**; Verbindung **4a** konnte bereits in einer zweistufigen Synthese hergestellt werden, die elf Wochen erforderte^[29]. Phosphaalkene wie **4a** sind leicht durch ihre charakteristischen ³¹P- und ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen bei tiefem Feld und ihre diagnostische ¹J_{CP}-Kopplung zu identifizieren^[1, 2] (Tabelle 1); die ²J_{PH}-Kopplung kann zur Unterscheidung des *E*- (abgebildet) vom *Z*-Isomer dienen^[30, 31]. Bei der Reaktion zwischen $[(N_3N)Ta=PPh]$ **2a** und Pivalaldehyd ist das neue Phosphaalken **4b** (Schema 2) in weniger als 5 min (25 °C; Konzentration der Edukte jeweils 0.05 mol L⁻¹) quantitativ entstanden (laut ¹H-NMR); nach Entfernen von $[(N_3N)Ta=O]$ **3** durch Filtrieren über Aluminiumoxid wurde es dann in reiner Form als nichtflüchtiges Öl isoliert. Bei der Um-

Gemisch zweier Diastereomere als Ergebnis zweier Additionsmöglichkeiten des *E*-Phosphaalkens **4d** an Cyclopentadien. Ein Diastereomer von **6** (Schema 2) konnte in reiner Form durch Filtration über Aluminiumoxid und anschließende Kristallisation aus Pentan bei -40 °C isoliert werden.

Die einfache Isolierung von Cycloaddukten wie **6** läßt erkennen, daß $[(N_3N)Ta=PR]$ -Komplexe für die Eintopfsynthese vieler Phosphaalkene oder von Phosphaalkenen abgeleiteter Verbindungen über sukzessive Phospha-Wittig- und Cycloadditionsreaktionen von Nutzen sein könnten. Die Phospha-Wittig-Reaktion mit $[(N_3N)Ta=PR]$ **2** steht insoweit im Gegensatz zu der entsprechenden von Mathey et al. beschriebenen Reaktion^[51] (und ergänzt sie), als daß die entstehenden Phosphaalkene nicht an ein niedervalentes Übergangsmetall komplexiert sind, sondern in freiem Zustand erzeugt werden, mit den damit verbundenen Unterschieden in Stabilität und Reaktivität. Es ist außerdem von Bedeutung, daß die Komplexe **2** die ersten stabilen Phosphinidenkomplexe eines d⁰-Übergangsmetalls sind^[35]. Durch einen Vergleich der Bindungsenergien der C=O- (173 kcal mol⁻¹)^[36] und P=C-Bindungen (etwa 110 kcal mol⁻¹)^[37, 38] kann man abschätzen, daß die Ta=O-Bindungsenergie um mindestens 63 kcal mol⁻¹ größer als die Ta=P-Bindungsenergie ist, was mit der wohlbekannten Oxophilie von Tantal^[24] übereinstimmt. Mathey hat angemerkt^[51], daß aufgrund der Schrägbziehung zwischen Kohlenstoff und Phosphor die Chemie dieser Elemente starke Ähnlichkeiten aufweist; wir wollen daher untersuchen, ob Phosphinidentantal-Komplexe analog zur Olefin-Metathese Metathesereaktionen von Phosphaalkenen katalysieren könnten^[39].

Experimentelles

Allgemein: **1**, **2a**, **2c**, **3** und **6** lieferten befriedigende Elementaranalysen (C, H, N). Alle Operationen wurden unter Inertgas und mit wasserfreien, entgassten Lösungsmitteln durchgeführt. Wenn nicht anders vermerkt, wurde bei 25 °C gearbeitet.

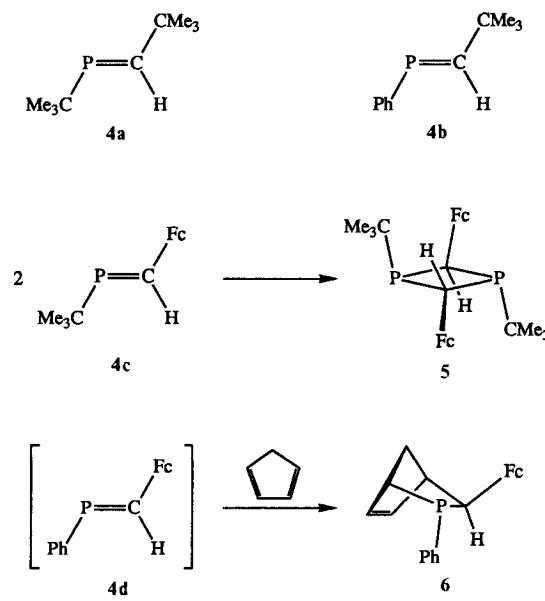
1: Unter Argon wurden $TaCl_5$ -Pulver (6.246 g, 17.437 mmol) und $Li_3(N_3N)$ -Pulver (6.636 g, 17.44 mmol) bei -78 °C unter Rühren zu 300 mL Ether gegeben. Man ließ das Reaktionsgemisch innerhalb von 5 h auf 25 °C erwärmen und rührte weitere 19 h. LiCl wurde durch Filtration über Celite entfernt, das Reaktionsgemisch auf ca. 20 mL eingeengt und 12 h auf -40 °C gekühlt. Das gelbe kristalline Produkt wurde dann durch Filtration abgetrennt, mit 5 mL kaltem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet (3.425 g, 5.600 mmol, 32%).

2a: Eine blaßgelbe Lösung von LiPHPh (1.260 g, 10.86 mmol, 2.1 Äquiv.) in 250 mL Ether wurde auf -40 °C gekühlt, und **1** (3.163 g, 5.172 mmol) wurde unter Rühren zugegeben; die Farbe wechselte innerhalb von 10 min nach tief burgunderrot und dann nach goldgelb. Man rührte das Reaktionsgemisch 12 h bei 25 °C und entfernte dann LiCl durch Filtration über Celite. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum abdestilliert, der gelbe Rückstand mit 100 mL Pentan gewaschen, durch Filtration abgetrennt und im Vakuum getrocknet, worauf man **2a** (2.920 g, 4.501 mmol, 87%) als gelbes Pulver erhält. **2a** kann leicht durch Kühlen einer konzentrierten Etherlösung dieser Verbindung auf -40 °C kristallin erhalten werden. **2b** und **2c** wurden auf ähnliche Weise hergestellt; da sie jedoch in Pentan leichter löslich sind als **2a**, wurden sie bei -40 °C aus Pentan kristallisiert.

4b: Eine Lösung von **2a** (1.274 g, 1.964 mmol) in 15 mL Dichlormethan wurde unter Rühren mit Pivalaldehyd (254 mg, 2.946 mmol) versetzt. Nach 3 h entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum, extrahierte den Rückstand mit 10 mL Ether und filtrierte das Extrakt durch einen 1.5 cm dicken Pfpfropf von basischem Aluminiumoxid in einer gesinterten 30 mL Glasfritte. Der Pfpfropf wurde dann mit weiteren 50 mL Ether gewaschen. Aus dem Filtrat wurde der Ether im Vakuum entfernt, und **4b** blieb als nichtflüchtiges Öl (291 mg, 1.633 mmol, 83%) in >95% Reinheit (¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR) zurück.

Eingegangen am 18. Dezember 1992 [Z 5762]

- [1] R. Appel, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 157–219.
 [2] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 731.



Schema 2. P-haltige Folgeprodukte.

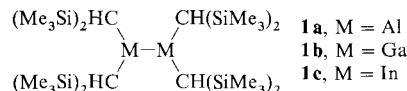
setzung von $[(N_3N)Ta=PBu]$ **2c** mit Ferrocenaldehyd $FeCHO$ ^[32] trat eine rote Farbe auf, die die Bildung des Phosphaalkens **4c** anzeigen; dieses ist bei 25 °C kurze Zeit stabil, dimerisiert aber letztlich zum 1,3-Diphosphoran **5** (Schema 2)^[33]. Man erhielt das orangegelbe **5** in reiner Form durch Filtration einer Etherlösung über Aluminiumoxid; es bildete sich nur ein einziges Diastereomer. Die Reaktion von **2a** mit $FeCHO$ verlief unter rascher Bildung von **3**, aber das Phosphaalken **4d** (Schema 2) war zu instabil, um es bei 25 °C beobachten zu können. Man konnte **4d** jedoch in Gegenwart von Cyclopentadien (20 Äquiv.) effizient als Diels-Alder-Addukt **6** abfangen^[34]; das Addukt war ein ungefähres 1:1-

- [3] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 242.
- [4] T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 765.
- [5] F. Mathey, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 90.
- [6] A. H. Cowley, A. R. Barron, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 81.
- [7] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1282.
- [8] R. Bohra, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1884.
- [9] A. H. Cowley, B. Pellerin, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6734.
- [10] E. Niecke, J. Hein, M. Nieger, *Organometallics* **1989**, *8*, 2290; in dieser Arbeit wird die in-situ-Erzeugung von Komplexen mit terminalen Aminophosphinidenliganden beschrieben (M = Mo, W).
- [11] F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 275.
- [12] Eine Diskussion über elektrophile und nucleophile Komplexe mit terminalen Phosphinidenliganden findet man in Lit. [1], S. 38–45.
- [13] C. C. Cummins, J. Lee, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1501.
- [14] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1992**, *11*, 1452.
- [15] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Wiley, New York, **1988**, S. 1318–1323.
- [16] H. V. R. Dias, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 144.
- [17] Z. Hou, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10088.
- [18] Eine ^{31}P -NMR-Verschiebung von $\delta = 193.0$ wird für einen linearen Phosphinidenliganden angegeben [9], während gewinkelte Phosphinidenliganden ^{31}P -NMR-Resonanzsignale im Bereich von $\delta = 666.1$ bis 799.5 aufweisen [7, 8].
- [19] S. M. Socol, S. Lacelle, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3221.
- [20] *NMR and the Periodic Table* (Hrsg.: R. K. Harris, B. E. Mann), Academic Press, New York, **1978**.
- [21] Struktur von **2b**: Datensammlung bei -72°C auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator), 3900 Reflexe bis $2\theta = 54.9^\circ$ gesammelt; empirische Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Fourier-Techniken gelöst. Kohlenstoff- und Stickstoffatome wurden wegen Absorptionsproblemen isotrop verfeinert; die schwereren Atome wurden anisotrop verfeinert. Aufgrund einer Fehlordnung wurde die Cyclohexyleinheit als starre Gruppe behandelt. Der endgültige Kleinste-Quadrat-Verfeinerungscyclus wurde mit voller Matrix und 2375 beobachteten Reflexen ($I > 3.00\sigma(I)$) und 128 Parametern durchgeführt und konvergierte (größter Parametershift $< 0.01\text{ esd}$) zu $R = 0.065$ und $R_w = 0.064$. Die endgültige Differenz-Fourier-Karte wies keine chemisch signifikanten Elektronendichten mehr auf. Kristalldaten: $a = 19.754(2)$, $b = 11.862(1)$, $c = 12.993(1)$ Å, $V = 3044.4(8)$ Å 3 , Raumgruppe $Pna2_1$, $Z = 4$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57068, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [22] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press, New York, **1960**; *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**.
- [23] A. van Asselt, B. J. Burger, V. C. Gibson, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5347.
- [24] D. R. Neithamer, R. E. LaPointe, R. A. Wheeler, D. S. Richeson, G. D. Van Duyne, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9056.
- [25] G. Parkin, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 391.
- [26] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5399.
- [27] G. C. Bazan, R. R. Schrock, M. B. O'Regan, *Organometallics* **1991**, *10*, 1062.
- [28] Eine Röntgenstrukturbestimmung von $[(\text{N}_3\text{N})\text{TaCH}_3(\eta^1\text{-O}_3\text{SCF}_3)]$ zeigte, daß die Einheit mit dem tertiären Amin relativ weit vom Tantalzentrum entfernt ist (2.536 Å), wenn man mit dem entsprechenden Abstand in **2b** vergleicht (2.36(2) Å); C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, unveröffentlicht.
- [29] E. Niecke, E. Symalla, *Chimia* **1985**, *39*, 320.
- [30] R. Appel, J. Menzel, F. Knoch, P. Volz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *534*, 100.
- [31] M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1727.
- [32] D. E. Bublitz, K. L. Rinehart, Jr., *Org. React.* **1969**, *17*, 1.
- [33] Zur Diskussion von 1,3-Diphosphetanen siehe Lit. [1], S. 162, zit. Lit.
- [34] Zur Diskussion von [4 + 2]-Cycloaddition unter Beteiligung von Phosphaphalen siehe Lit. [1], S. 163–166, zit. Lit.
- [35] In Lit. [17] wird ein unbeständiger Phosphinidenkomplex von Zr^{IV} beschrieben.
- [36] L. Pauling, *General Chemistry*, 3rd Ed., Freeman, San Francisco, **1970**, S. 913.
- [37] M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5217.
- [38] P. von R. Schleyer, D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2105.
- [39] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158.

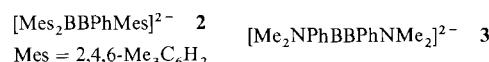
Reduktion eines Digallans zu einem Radikal anion mit Ga-Ga-Mehrfachbindungscharakter**

Von Xiaoming He, Ruth A. Bartlett, Marilyn M. Olmstead, Karin Ruhland-Senge, Bradley E. Sturgeon und Philip P. Power*

Metallorganische Verbindungen der schwereren Elemente der 3. Hauptgruppe wie **1a**^[1], **1b**^[2] oder **1c**^[3] lassen sich in guter Ausbeute herstellen. Diese weisen Metall-Metall-Einfachbindungen zwischen dreifach koordinierten Metallzentren auf. Parallel dazu konnte gezeigt werden, daß sich bei Verwen-

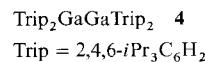


dung sperriger Alkyl- oder Arylsubstituenten analoge Borverbindungen synthetisieren lassen^[4–6]. Die Reduktion von Tetraaryldiboranen ergab Diboran-Dianionen des Typs **2**^[7] und **3**^[8]; diese weisen – in Analogie zu substituierten Ethenen – eine B-B-Doppelbindung auf. Da die Reduktion



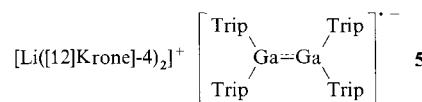
zu **2** und **3** sehr leicht abließ, versuchten wir, diese auch auf Arylderivate der schwereren Elemente dieser Gruppe zu übertragen.

Das Tetraaryldigallan **4** wurde durch Umsetzung von vier Äquivalenten TripMgBr mit $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{Dioxan}$ synthetisiert. Die Ga-Ga-Bindung ist 2.515(3) Å lang, und der Ga-C-



Abstand beträgt 2.008(7) Å. Ferner sind die zwei GaC_2 -Ebenen um einen Winkel von 43.8° gegeneinander verdreht. Die Ga-Ga-Bindungslänge in **4** entspricht etwa der in **1b** (2.541(1) Å)^[2]; letztere Verbindung hat jedoch eine annähernd planare zentrale Ga_2C_4 -Einheit.

Versetzt man **4** in Diethylether mit Lithiumpulver im Überschub, so erhält man eine dunkel-ockerfarbene Lösung, aus der man nach Zusatz von [12]Krone-4 Kristalle des Salzes **5** isolieren kann.



Wie die Röntgenstrukturanalyse von **5** (Abb. 1)^[9] zeigt, ist die neutrale Vorstufe **4** einfach reduziert worden, was das Radikal anion $[\text{Trip}_2\text{Ga}=\text{GaTrip}_2]^-$ ergibt. Diese Reduktion bewirkt einige drastische Strukturveränderungen. Die wichtigsten sind eine Verkürzung des Ga-Ga-Abstands auf

[*] Prof. P. P. Power, X. He, R. A. Bartlett, Dr. M. M. Olmstead, Dr. K. Ruhland-Senge, B. E. Sturgeon
Department of Chemistry
University of California
Davis, CA 95616 (USA)
Telefax: Int. + 916/752-8995

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund gefördert.