

bestrahlte. Man engt ein und gibt bei -20°C Hexan zu, wobei bräunliche Kristalle ausfallen. Ausbeute: 3.93 g **5** (70% bezogen auf $[\text{Fe}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$).

6a–c: Zu einer Suspension von $[\text{MX}(\text{PPh}_3)_3]$ (0.80×10^{-3} mol) (**6a**: M = Cu, X = Cl; **6b**: M = Ag, X = NO_3^- ; **6c**: M = Au, X = Cl) in 10 mL THF gibt man bei -45°C eine filtrierte Lösung von **7** in 20 mL THF, das man *in situ* aus **5** (0.80×10^{-3} mol) und einem Überschuss an KH quantitativ erhält. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig bis zur Trockne eingeeignet. Bei Zugabe von Hexan fallen **6a** und **6c** aus; **6b** war als Feststoff nicht stabil und wurde in Lösung charakterisiert. Ausbeute: 0.49 g **6a** (78%) oder 0.41 g **6c** (55%).

Eingegangen am 10. Juni 1994 [Z 7024]

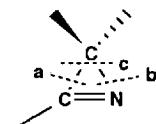
- [1] a) K. Yamamoto, H. Okinoshima, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, C31; b) H. Okinoshima, K. Yamamoto, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9263; c) K. H. Pannell, M.-C. Brun, H. Sharma, K. Jones, S. Sharma, *Organometallics* **1994**, *13*, 1075, zit. Lit.
- [2] a) M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 127; b) K. A. Brown-Wensley, *Organometallics* **1987**, *6*, 1590; c) J. Y. Corey, L. S. Chang, E. R. Corey, *ibid.* **1987**, *6*, 1595; d) C. Zybill, D. L. Wilkinson, C. Leis, G. Müller, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 203.
- [3] a) G. Thum, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, C5; b) W. Malisch, S. Schmitzer, G. Kaupp, K. Hindahl, H. Käb, U. Wachtler in *Organosilicon Chemistry. From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1994**, S. 185.
- [4] G. Schmid, E. Welz, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 785.
- [5] P. Braunstein, M. Knorr, A. Tiripicchio, M. Camellini Tiripicchio, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1361.
- [6] a) E. R. Hammer, R. D. W. Kemmitt, M. A. R. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 841; b) J. Andrieu, P. Braunstein, A. D. Burrows, *J. Chem. Res. (S.)* **1993**, 380; c) W. A. Herrmann, W. R. Thiel, C. Brossmer, K. Öfle, T. Priermeier, W. Scherer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 51.
- [7] a) C. Zybill, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *160*, 1; b) C. Leis, C. Zybill, J. Lachmann, G. Müller, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1163; c) R. Corriu, G. Lanneau, C. Priou, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1130; d) T. D. Tilley in *The Silicon-Heteroatom Bond* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1991**, S. 245, 309; e) C. Leis, D. L. Wilkinson, H. Handwerker, C. Zybill, *Organometallics* **1992**, *11*, 514; f) H. Handwerker, C. Leis, S. Gamper, C. Zybill, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 763; g) R. J. P. Corriu, G. F. Lanneau, B. P. S. Chauhan, *Organometallics* **1993**, *12*, 2001, zit. Lit.
- [8] a) D. A. Straus, C. Zhang, G. E. Quimbita, S. D. Grumbine, R. H. Heyn, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2673; b) D. A. Straus, S. D. Grumbine, T. D. Tilley, *ibid.* **1990**, *112*, 7801; c) S. D. Grumbine, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *ibid.* **1993**, *115*, 358; d) S. D. Grumbine, T. D. Tilley, F. P. Arnold, A. L. Rheingold, *ibid.* **1993**, *115*, 7884; e) M. Denk, R. K. Hayashi, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, *33*; f) E. K. Pham, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7667.
- [9] Einkristalle von $5, \text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{FeN}_3\text{O}_6\text{PSi}$, wurden aus Ether/Hexan erhalten. Die Daten wurden bei $-90 \pm 2^{\circ}\text{C}$ gesammelt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/a$, $a = 15.302(8)$, $b = 17.129(3)$, $c = 18.42(2) \text{ \AA}$, $\beta = 109.38(4)$, $V = 4556(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$; $\mu_{\text{rel.}} = 0.818 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 1984$. 8180 unabhängige Reflexe im Bereich $6.02 \leq 2\theta \leq 52.58^{\circ}$, davon 8062 Reflexe für die Verfeinerung verwendet und 5208 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Wasserstoffatome auf berechneten Positionen [13a], Verfeinerung mit voller Matrix gegen F^2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [13b]. $R = 0.0743$, $wR = 0.1869$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-380 065 angefordert werden.
- [10] a) A. H. Cowley, R. E. Davis, K. Remadna, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2146; b) D. E. Schiff, J. W. Richardson, Jr., R. A. Jacobson, A. H. Cowley, J. Lasch, J. G. Verkade, *ibid.* **1984**, *23*, 3373.
- [11] a) G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Heidelberg 1991; b) G. Boche, C. Boie, F. Bosold, K. Harms, M. Marsch, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 90; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 115.
- [12] P. Braunstein, M. Knorr, U. Schubert, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1507.
- [13] a) SHELX-86; G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467; b) SHELX-93; G. Sheldrick, unveröffentlicht; c) E. Keller, *SCHAKAL 92, A computer program for the graphic representation of molecular and crystallographic models*, Universität Freiburg, **1992**.

Thermisch induzierte Ringspaltung eines 2H-1,2-Azaphosphiren-Wolframkomplexes**

Rainer Streubel*, Annette Kusenberg, Jörg Jeske und Peter G. Jones

Professor Reinhard Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet

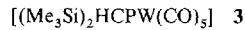
Ungesättigte dreigliedrige Heterocyclen sind wegen ihrer Fähigkeit, unter Ringöffnung 1,3-Dipole als reaktive Zwischenstufen zu erzeugen, zum Aufbau fünfgliedriger Heterocyclen von hohem präparativen Interesse^[1]. Von Ringöffnungsreaktionen dreigliedriger Heterocyclen mit dem C=N-Ringstrukturelement sind nur die der Verbindungsstufe der 2H-Azirene wohl untersucht^[2–4]. So gehen 2H-Azirene mit einem sp³-hybridisierten Kohlenstoffatom in 2-Position sowohl photochemisch als auch thermisch vorwiegend Reaktionen ein, deren erster Schritt eine Ringöffnung durch einfachen Bindungsbruch ist (Weg a und b)^[2]. Hingegen reagieren 2-Methylen-2H-azirene mit einem sp²-hybridisierten Kohlenstoffatom in 2-Position photochemisch unter Ringspaltung (Weg c)^[3] (Schema 1).



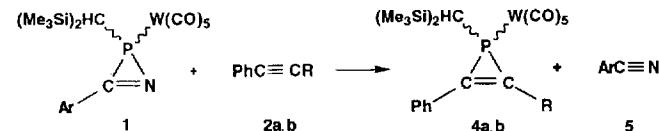
Schema 1. Schematische Darstellung der Ringöffnungsreaktionen von 2H-Azirenen (die Striche symbolisieren Bindungen zu beliebigen Substituenten und im Fall der 2-Methylen-2H-azirene zwei Bindungen zu einem Atom).

Wir berichten nun erstmals über eine thermisch induzierte Ringspaltung des 2H-1,2-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **1**^[5] in Gegenwart von Acetylenderivaten und in Gegenwart von Benzaldehyd.

Der Wolframkomplex **1** ist in Toluol in Gegenwart von Phenylacetylen **2a** oder Diphenylacetylen **2b** thermisch labil, und es bilden sich die korrespondierenden 1H-Phosphiren-Wolframkomplexe **4a** bzw. **4b**. Da fünfgliedrige Heterocyclen, z.B. als Reaktionsprodukte eines aus **1** gebildeten 1,3-Dipols und **2a**, **b** nicht beobachtet wurden, scheint intermediär der terminale Phosphandiyl-Wolframkomplex **3** gebildet zu werden (vgl. ^[6]).



Das bei diesen Reaktionen ebenfalls entstandene p-Tolunitril **5** (Schema 2) wird anhand seiner charakteristischen C-N-Valenzschwingung im IR-Spektrum der Reaktionslösungen identifiziert.



Schema 2. **1**, **5**: Ar = p-Tolyl; **2a**, **4a**: R = H; **2b**, **4b**: R = Ph.

[*] Dr. R. Streubel, Dipl.-Chem. A. Kusenberg, Dipl.-Chem. J. Jeske, Prof. Dr. P. G. Jones

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig
Telefax: Int. + 531/391-5387

[**] Reaktionen von 2H-1,2-Azaphosphiren-Komplexen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert. – 1. Mitteilung: [5].

ziert^[7]. Die *1H*-Phosphiren-Wolframkomplexe **4a, b** zeigen die für diese Verbindungsklasse und dieses Substitutionsmuster der Ringkohlenstoffatome charakteristischen NMR-spektroskopischen Daten (Tabelle 1) (vgl.^[8]). Die IR- und massenspektrometrischen Befunde^[9] stützen die vorgeschlagene Konstitution von **4a, b**.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **4a, b** und **7** [a].

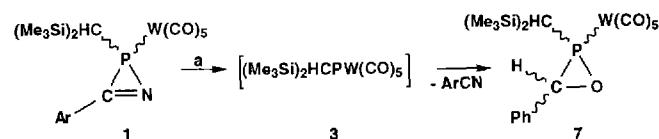
4a: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.07$ (s, 9 H; SiMe_2), 0.25 (s, 9 H; SiMe_3), 0.58 (d, $^2J(\text{H}, \text{P}) = 2.41$ Hz, 1 H; PCH), 7.48 (m, 3 H; Ph), 7.68 (m, 2 H; Ph), 8.40 (d, $^2J(\text{H}, \text{P}) = 21.6$ Hz; $\text{C}=\text{CH}$); $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 1.56$ (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 3.09$ Hz; SiMe_3), 1.86 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 3.74$ Hz; SiMe_3), 27.75 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 27.24$ Hz; $\text{PCH}(\text{SiMe}_3)$), 124.66 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 6.48$ Hz; $\text{PCH}=\text{C}$), 128.07 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 6.09$ Hz; $i\text{-C}$), 129.11 (s; $m\text{-C}$), 129.24 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 2.64$ Hz; $\alpha\text{-C}$), 130.82 (s; $p\text{-C}$), 145.82 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 17.86$ Hz; $\text{PC}=\text{CH}$), 197.18 (dd, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 8.49$ Hz; $^1J(\text{C}, \text{P}) = 108.03$ Hz; $cis\text{-CO}$), 198.93 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 31.11$ Hz; $trans\text{-CO}$); $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -136.75$ (d, $^1J(\text{P}, \text{W}) = 272.08$ Hz).

4b: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.07$ (s, 9 H; SiMe_3), 0.13 (s, 9 H; SiMe_3), 0.27 (d, $^2J(\text{H}, \text{P}) = 2.98$ Hz, 1 H; $\text{PCH}(\text{SiMe}_3)_2$), 7.33 (m, 6 H; Ph), 7.52 (m, 4 H; Ph); $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 1.06$ (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 2.87$ Hz; SiMe_3), 1.74 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 3.18$ Hz; SiMe_3), 27.89 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 30.28$ Hz; $\text{PCH}(\text{SiMe}_3)_2$), 128.82 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 3.42$ Hz; $\alpha\text{-C}$), 128.97 (s; $m\text{-C}$), 129.18 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 6.22$ Hz; $i\text{-C}$), 129.99 (s; $p\text{-C}$), 136.04 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 12.48$ Hz; $\text{P}(\text{Ph})\text{C}$), 197.38 (dd, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 8.30$ Hz; $^1J(\text{C}, \text{W}) = 91.78$ Hz; $cis\text{-CO}$), 198.58 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 30.36$ Hz; $trans\text{-CO}$); $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -134.60$ (d, $^1J(\text{P}, \text{W}) = 268.64$ Hz).

7: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.31$ (s, 9 H; SiMe_3), 0.37 (s, 9 H; SiMe_3), 0.88 (d, $^2J(\text{H}, \text{P}) = 6.16$ Hz, 1 H; $\text{PCH}(\text{SiMe}_3)_2$), 4.34 (d, 1 H, $^2J(\text{H}, \text{P}) = 2.05$ Hz; PhCH), 7.47 (m, 3 H; Ph), 8.10 (m, 2 H; Ph); $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 1.66$ (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 4.26$ Hz; SiMe_3), 1.97 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 2.29$ Hz; SiMe_3), 32.49 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 18.96$ Hz; $\text{PCH}(\text{SiMe}_3)_2$), 59.71 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 27.33$ Hz; PCO), 125.64 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 3.54$ Hz; $i\text{-C}$), 128.14 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 2.64$ Hz; $\alpha\text{-C}$), 128.58 (d, $^4J(\text{C}, \text{P}) = 2.31$ Hz; $m\text{-C}$), 135.28 (s; $p\text{-C}$), 194.85 (dd, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 7.24$ Hz; $^1J(\text{C}, \text{W}) = 125.47$ Hz; $cis\text{-CO}$), 196.97 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 35.52$ Hz; $trans\text{-CO}$); $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 40.44$ (d, $^1J(\text{P}, \text{W}) = 308.22$ Hz).

[a] Alle Spektren von **4a, b**, **7** in CDCl_3 , 25 °C; $^1\text{H-NMR}$: 200 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 50.3 MHz, $^{31}\text{P-NMR}$: 81.0 MHz; die deuterierten Lösungsmittel wurden als interner und 85proz. H_3PO_4 als externer Standard verwendet.

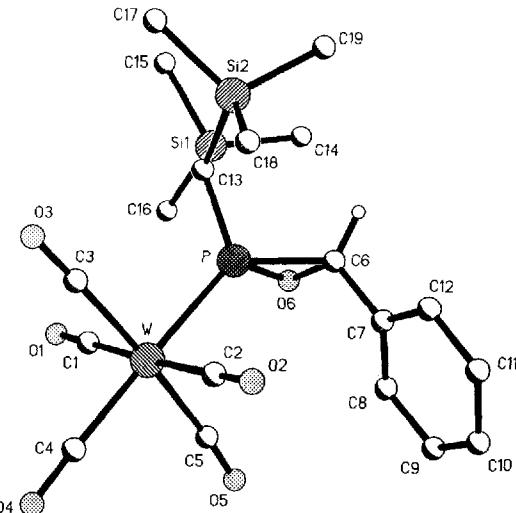
Um die obige Interpretation der Reaktion des 2*H*-1,2-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **1** mit **2a, b** weiter zu prüfen, wurde das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber dem Dipolaren Benzaldehyd **6** untersucht. Hierzu wurde Benzaldehyd in großem Überschuß mit **1** (Verhältnis 20:1) in Toluol bei 45 °C umgesetzt. Die Bildung des korrespondierenden Oxaphosphiran-Wolframkomplexes **7** spricht ebenfalls für den aus **1** gebildeten Phosphandiyl-Wolframkomplex **3** als reaktive Zwischenstufe^[10] (Schema 3). Weiter bestätigt wird diese Hypothese



Schema 3. **1, 7:** Ar = *p*-Tolyl. Vorgeschlagene Reaktionssequenz zur Bildung des Oxaphosphiran-Wolframkomplexes **7** (**a**: PhCHO **6**/Toluol).

dadurch, daß unter diesen Reaktionsbedingungen keine [3 + 2]-Cycloadditionsprodukte eines Phosphor-analogen 1,3-dipolaren Nitryliides mit Benzaldehyd festgestellt wurden. Besonders interessant ist, daß sich stereoselektiv ausschließlich das *RS-/SR*-Diastereomer des Oxaphosphiran-Wolframkomplexes **7** bildet. Dies ist wahrscheinlich das erste Beispiel für eine effektive Reaktionskontrolle der Stereochemie einer [2 + 1]-Cycloaddition eines terminalen Phosphandiyl-Komplexes^[11].

Im Vergleich zu den ^{31}P -NMR-Signalen der einzigen bekannten Oxaphosphiran-Komplexe ($\delta = 2.9$ und 3.8)^[12] ist das ^{31}P -NMR-Signal von **7** (Tabelle 1) signifikant tieffeldverschoben ($\delta = 40.44$). Dieser ungewöhnliche Befund veranlaßte uns, die Verbindung **7** eingehender zu untersuchen und **7** durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren (Abb. 1)^[13].



Verglichen mit dem einzigen strukturell charakterisierten Oxaphosphiran-Komplexes^[12], ist der P-C-O-Dreiring von **7** aufgeweitet. Die Bindungen P1-C6 und P1-O6 sind mit 180.2(7) bzw. 166.8(6) pm (vs. 177.8(6) bzw. 165.7(4) pm^[12]) länger, die C-O-Bindungen innerhalb des Rings sind mit 148.0(9) pm innerhalb der Fehlergrenzen jedoch gleich lang (vgl. C-O 148.0(7) pm^[12]). Auch in dieser Verbindung beträgt die Summe der Winkel C6-P1-W1, C13-P1-W1 und C13-P1-C6 mit 357.8° annähernd 360° (vgl.^[12]). Inwieweit über die fast identischen Bindungslängen und -winkel der Phosphandiyl-Wolframkomplex-Struktureinheit von **1**^[5] und **7** in den Festkörperstrukturen hinaus auch Struktur/Reaktivitäts-Beziehungen der Ringsysteme in **1** und **7** bestehen, bleibt noch zu klären.

Mit der Ringspaltung des 2*H*-1,2-Azaphosphiren-Ringsystems in **1** ist überraschend eine Verwandtschaft zu 2-Methylen-2*H*-aziren deutlich geworden, die Gegenstand weiterer Untersuchungen sein wird.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **4a, b**: Eine Lösung von 1 mmol **1** in 3 mL Toluol wird unter Stickstoff bei Raumtemperatur mit 0.3 g Phenylacetylen **2a** oder 0.4 g Diphenylacetylen **2b** (je 2 mmol) versetzt und 2 bzw. 2.5 h bei 75 °C gerührt. Die hellbraune Reaktionsmischung wird unter verminderter Druck zur Trockne eingeengt und die Produkte durch Säulenchromatographie an Kieselgel (–10 °C, Hexan) getrennt. Die Eluate werden unter verminderter Druck auf ungefähr 5 mL eingeengt und auf –30 °C abgekühlt. Die so erhaltenen Feststoffe werden mit wenig Pentan gewaschen und im Hochvakuum (10^{–3} mbar) von Lösungsmittelresten befreit.

4a: hellgelbes Pulver, Ausbeute: 67%, Schmp. 104 °C (Zers.); **4b:** hellgelbes Pulver, Ausbeute: 44%, Schmp. 112 °C (Zers.).

7: 0.5 g (0.75 mmol) **1** in 4 mL Toluol werden mit 1.5 mL (15 mmol) Benzaldehyd versetzt und 9 h bei 45 °C gerührt. Die gelb-braune Reaktionslösung wird unter verminderter Druck zur Trockne eingeengt. Durch anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (–30 °C, Hexan/Ether 9:1) und nachfolgende Entfernung

der Lösungsmittel wird 7 als gelbes Pulver erhalten (Ausbeute: 56%). Umkristallisation aus Pentan bei +6 °C liefert 7: blaßgelbe Kristalle, Ausbeute: 26%, Schmp. 114 °C (Zers.).

Eingegangen am 18. August 1994 [Z 7244]

- [1] R. Huisgen in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Hrsg.: A. Padwa), Wiley, New York, 1984, S. 1 ff.
- [2] A. Padwa, A. D. Woolhouse in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees), Pergamon, Oxford, 1984, S. 47, zit. Lit.
- [3] a) K. Banert, M. Hagedorn, *Angew. Chem.* 1990, 102, 90–92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 103–105; b) K. Banert, M. Hagedorn, E. Knözinger, A. Becker, E.-U. Würthwein, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 60–62.
- [4] Untersuchungen zur Ringöffnung intermedier erzeugter 1*H*-Diazirene: a) X. Creary, A. Sky, G. Phillips, D. Alonso, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 7584–7592; b) G. Alcaraz, A. Baceiredo, M. Nieger, G. Bertrand, *ibid.* 1994, 116, 2159–2160.
- [5] R. Streubel, J. Jeske, P. G. Jones, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* 1994, 106, 115–117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 80–82.
- [6] F. Mathey, *Angew. Chem.* 1987, 99, 285–296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 275–286.
- [7] IR-Spektrum der Reaktionslösung: $\tilde{\nu} = 2224 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$).
- [8] F. Mathey, *Chem. Rev.* 1990, 90, 997–1025.
- [9] Ausgewählte IR-spektroskopische und massenspektrometrische Daten von **4a**, **b** und **7**: **4a**: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2067 \text{ s}$ ($\text{C}=\text{O}$), 1977 s ($\text{C}=\text{O}$), 1953–1912 vs, b ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV, ^{184}W): m/z 616 [M^+]; **4b**: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2069 \text{ s}$ ($\text{C}=\text{O}$), 1979 s ($\text{C}=\text{O}$), 1954–1918 vs ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV, ^{184}W): m/z 692 [M^+]. **7**: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2073 \text{ s}$ ($\text{C}=\text{O}$), 1988 s ($\text{C}=\text{O}$), 1961–1927 vs, b ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} ; MS (Cl, pos., NH_3 , ^{184}W): m/z 620 [M^+]. Korrekte C,H-Elementaranalyse für **4a**, **b** und **7**.
- [10] Das erste Oxaphosphiran wurde interessanterweise durch [2+1]-Cycloaddition von Hexafluoraceton mit einem Iminophosphan hergestellt: G.-V. Röschenthaler, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* 1978, 111, 3105–3111.
- [11] Vgl. stereochemisch kontrollierte 1,4-Additionen: J. M. Alcaraz, J. Svara, F. Mathey, *Nouv. J. Chim.* 1986, 10, 321–326.
- [12] S. Bauer, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1188–1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1166–1167.
- [13] Kristallstrukturanalyse von **7**: $C_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{PSi}_2\text{W}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 894.3(3)$, $b = 1070.0(3)$, $c = 1400.0(3) \text{ pm}$, $\alpha = 87.39(2)$, $\beta = 88.62(2)$, $\gamma = 68.27(2)^\circ$, $U = 1.2431(6) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\mu = 4.9 \text{ mm}^{-1}$, $T = -100^\circ\text{C}$. Farblose Tafel, $0.8 \times 0.32 \times 0.10 \text{ mm}$, wurde in einem Inertöl (Typ RS 3000, Geschenk der Fa. Riedel de Haën) montiert. Auf einem Siemens-R3-Diffraktometer wurden mit MoK_α -Strahlung 8113 Intensitäten bis $2\theta_{\max} 55^\circ$ gemessen, von denen nach einer Absorptionskorrektur (mit ψ -Scans) 5200 unabhängig waren und für alle Berechnungen verwendet wurden (Programm SHELXL-93; G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993). Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und auf F^2 anisotrop verfeinert. H-Atome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Der endgültige $wR(F^2)$ -Wert betrug 0.115, mit einem konventionellen $R(F)$ -Wert von 0.043 für 262 Parameter und 108 Restraints. Die maximale Restelektronendichte $\Delta\rho_{\max}$ betrug 2800 e nm^{-3} . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401 280 angefordert werden.

Das „freie“ $[\text{Fe}(\text{tpy})]^+$ -Ion und ein neuer Weg zum am wenigsten koordinierenden Anion**

Zuwei Xie, Robert Bau und Christopher A. Reed*

Das Auffinden des am wenigsten koordinierenden Anions ist ein wichtiges Ziel der heutigen Chemie^[1, 2]. Koordinativ ungesättigte Kationen wie das Silylum-Ion R_3Si^+ können bisher in kondensierter Phase nicht isoliert werden, da selbst die besten verfügbaren Gegenionen zu nucleophil sind, um nicht zu koordinieren^[3]. $[\text{Fe}(\text{tpy})]^+$, das Tetraphenylporphyrinato-Fe^{III}-Kation, ist ein lange gesuchtes Kation^[4], und seine genaue

[*] Prof. C. A. Reed, Dr. Z. Xie, Prof. R. Bau

Department of Chemistry, University of Southern California
Los Angeles, CA 90089-0744 (USA)
Telefax: Int. + 213/740-0930

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 23851), der National Science Foundation (CHE 9407284) und der Research Corporation (R-171) gefördert.

Struktur ist ein Maßstab für den Fortschritt auf dem Weg zum idealen nichtkoordinierenden Anion geworden. In aromatischen Lösungsmitteln lieferten alle bisher verwendeten Anionen fünfach koordinierte Eisenkomplexe des Typs $[\text{Fe}(\text{tpy})\text{Y}]$. Wir berichten nun, daß das Kation $[\text{Fe}(\text{tpy})]^+$ aus aromatischen Lösungsmitteln isoliert werden kann, ohne dabei vom Anion koordiniert zu werden. Bei diesem Anion handelt es sich um ein neuartiges Komplex-Ion, das von Ag^+ und zwei Äquivalenten des nach heutigem Stand am wenigsten koordinierenden Carboran-Anions, $\text{Br}_6\text{CB}_{11}\text{H}_6^-$, gebildet wird. Hiermit wird eine konzeptionell neue Strategie zur Synthese schwach koordinierender Anionen eingeführt.

Die Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{tpy})\text{Br}]$ mit einem Äquivalent $\text{Ag}(\text{Br}_6\text{CB}_{11}\text{H}_6)^{[5]}$ in wasserfreiem *p*-Xylol bei 100 °C ergab nach Entfernung des AgBr-Niederschlages und Eindiffusion von *n*-Hexan über die Gasphase purpurfarbene Kristalle von **1**,



an denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde^[6]. Wie aus dem Stereobild der Packung im Kristall hervorgeht (Abb. 1), besteht die Kristallstruktur aus voneinander getrenn-

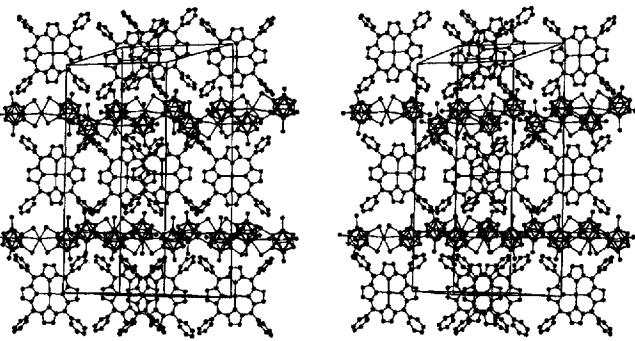


Abb. 1. Stereobild der Packung von **1** im Kristall. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Lösungsmittelmoleküle weggelassen.

ten Schichten des Kations $[\text{Fe}(\text{tpy})]^+$ und des Anions $[\text{Ag}(\text{Br}_6\text{CB}_{11}\text{H}_6)_2]^-$. Die im Bild sichtbaren Lücken in der Struktur werden von den nicht gezeigten *p*-Xylol-Molekülen gefüllt. Das günstige Größenverhältnis der beiden Ionen trägt möglicherweise zur Stabilisierung der ionischen Schichtstruktur bei.

Das Anion (Abb. 2) ist ein neuartiges Derivat des $[\text{AgX}_2]^-$ -Typs, wobei X für das ikosaedrische Carboran 7,8,9,10,11,12-Hexabrom-*clos*- $\text{CB}_{11}\text{H}_6^-$ steht. Das Silberatom wird okta-

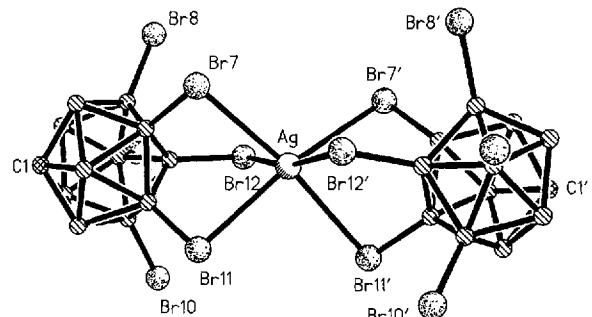


Abb. 2. Struktur des Anions in **1** im Kristall: $\text{Ag}-\text{Br}7 = 2.882(3)$, $\text{Ag}-\text{Br}11 = 2.891(3)$, $\text{Ag}-\text{Br}12 = 2.865(3) \text{ \AA}$.