

bestrahlt. 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 $[\text{MX}(\text{PPh}_3)]$ (0.80×10^{-3} mol) (**6a**: $\text{M} = \text{Cu}$, $\text{X} = \text{Cl}$; **6b**: $\text{M} = \text{Ag}$, $\text{X} = \text{NO}_3$; **6c**: $\text{M} = \text{Au}$, $\text{X} = \text{Cl}$) 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 eingengt. 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]

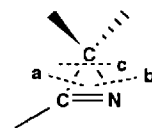
- [1] a) K. Yamamoto, H. Okinoshima, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 27, C31; b) H. Okinoshima, K. Yamamoto, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 9263; c) K. H. Pannell, M.-C. Brun, H. Sharma, K. Jones, S. Sharma, *Organometallics* **1994**, 13, 1075, zit. Lit.
- [2] a) M. Kumada, *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. Öfele, 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. Quimbata, 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**, $\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{FeN}_3\text{O}_5\text{PSi}$, wurden aus Ether/Hexan erhalten. Die Daten wurden bei $-90 \pm 2^{\circ}\text{C}$ gesammelt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/a$, $a = 15.302(8)$, $b = 17.129(3)$, $c = 18.42(2)$ Å; $\beta = 109.38(4)^{\circ}$, $V = 4556(5)$ Å³; $Z = 8$; $\mu_{\text{Fe}} = 0.818 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 1984$. 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 Kristallstrukturuntersuchung 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 Verbindungskategorie der 2H-Azirene wohluntersucht^[2–4]. So gehen 2H-Azirene mit einem sp^3 -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 sp^2 -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 Acetylderivaten 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.^[18]). Die IR- und massenspektrometrischen Befunde^[9] stützen die vorgeschlagene Konstitution von **4a**, **b**.

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

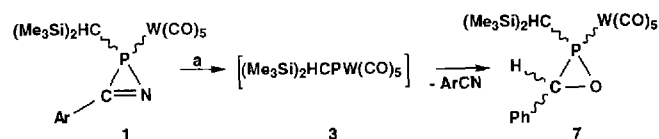
4a: ¹H-NMR: δ = 0.07 (s, 9H; SiMe₃), 0.25 (s, 9H; SiMe₃), 0.58 (d, ²J(H,P) = 2.41 Hz, 1H; PCH), 7.48 (m, 3H; Ph), 7.68 (m, 2H; Ph), 8.40 (d, ²J(H,P) = 21.6 Hz; C=CH); ¹³C-{¹H}-NMR: δ = 1.56 (d, ³J(C,P) = 3.09 Hz; SiMe₃), 1.86 (d, ³J(C,P) = 3.74 Hz; SiMe₃), 27.75 (d, ¹J(C,P) = 27.24 Hz; PCH(SiMe₃)₂), 124.66 (d, ¹J(C,P) = 6.48 Hz; PCH=C), 128.07 (d, ²J(C,P) = 6.09 Hz; *i*-C), 129.11 (s; *m*-C), 129.24 (d, ³J(C,P) = 2.64 Hz; *o*-C), 130.82 (s; *p*-C), 145.82 (d, ¹J(C,P) = 17.86 Hz; PC=CH), 197.18 (dd, ²J(C,P) = 8.49 Hz; ¹J(C,P) = 108.03 Hz; *cis*-CO), 198.93 (d, ²J(C,P) = 31.11 Hz; *trans*-CO); ³¹P-{¹H}-NMR: δ = -136.75 (d, ¹J(P,W) = 272.08 Hz).

4b: ¹H-NMR: δ = 0.07 (s, 9H; SiMe₃), 0.13 (s, 9H; SiMe₃), 0.27 (d, ²J(H,P) = 2.98 Hz, 1H; PCH(SiMe₃)₂), 7.33 (m, 6H; Ph), 7.52 (m, 4H; Ph); ¹³C-{¹H}-NMR: δ = 1.06 (d, ³J(C,P) = 2.87 Hz; SiMe₃), 1.74 (d, ³J(C,P) = 3.18 Hz; SiMe₃), 27.89 (d, ¹J(C,P) = 30.28 Hz; PCH(SiMe₃)₂), 128.82 (d, ³J(C,P) = 3.42 Hz; *o*-C), 128.97 (s; *m*-C), 129.18 (d, ²J(C,P) = 6.22 Hz; *i*-C), 129.99 (s; *p*-C), 136.04 (d, ¹J(C,P) = 12.48 Hz; P(Ph)C=), 197.38 (dd, ²J(C,P) = 8.30 Hz; ¹J(C,W) = 91.78 Hz; *cis*-CO), 198.58 (d, ²J(C,P) = 30.36 Hz; *trans*-CO); ³¹P-{¹H}-NMR: δ = -134.60 (d, ¹J(P,W) = 268.64 Hz).

7: ¹H-NMR: δ = 0.31 (s, 9H; SiMe₃), 0.37 (s, 9H; SiMe₃), 0.88 (d, ²J(H,P) = 6.16 Hz, 1H; PCH(SiMe₃)₂), 4.34 (d, 1H, ²J(H,P) = 2.05 Hz; PhCH), 7.47 (m, 3H; Ph), 8.10 (m, 2H, Ph); ¹³C-{¹H}-NMR: δ = 1.66 (d, ³J(C,P) = 4.26 Hz; SiMe₃), 1.97 (d, ³J(C,P) = 2.29 Hz; SiMe₃), 32.49 (d, ¹J(C,P) = 18.96 Hz; PCH(SiMe₃)₂), 59.71 (d, ¹J(C,P) = 27.33 Hz; PCO), 125.64 (d, ²J(C,P) = 3.54 Hz; *i*-C), 128.14 (d, ³J(C,P) = 2.64 Hz; *o*-C), 128.58 (d, ⁴J(C,P) = 2.31 Hz; *m*-C), 135.28 (s; *p*-C), 194.85 (dd, ²J(C,P) = 7.24 Hz; ¹J(C,W) = 125.47 Hz; *cis*-CO), 196.97 (d, ²J(C,P) = 35.52 Hz; *trans*-CO); ³¹P-{¹H}-NMR: δ = 40.44 (d, ¹J(P,W) = 308.22 Hz).

[a] Alle Spektren von **4a**, **b**, **7** in CDCl₃, 25 °C; ¹H-NMR: 200 MHz, ¹³C-NMR: 50.3 MHz, ³¹P-NMR: 81.0 MHz; die deuterierten Lösungsmittel wurden als interner und 85proz. H₃PO₄ als externer Standard verwendet.

Um die obige Interpretation der Reaktion des 2H-1,2-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **1** mit **2a**, **b** weiter zu prüfen, wurde das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber dem Dipolarophil 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 Nitrilides 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 ³¹P-NMR-Signalen der einzigen bekannten Oxaphosphiran-Komplexe (δ = 2.9 und 3.8)^[12] ist das ³¹P-NMR-Signal von **7** (Tabelle 1) signifikant tieffeldverschoben (δ = 40.44). Dieser ungewöhnliche Befund veranlaßte uns, die Verbindung **7** eingehender zu untersuchen und **7** durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren (Abb. 1)^[13].

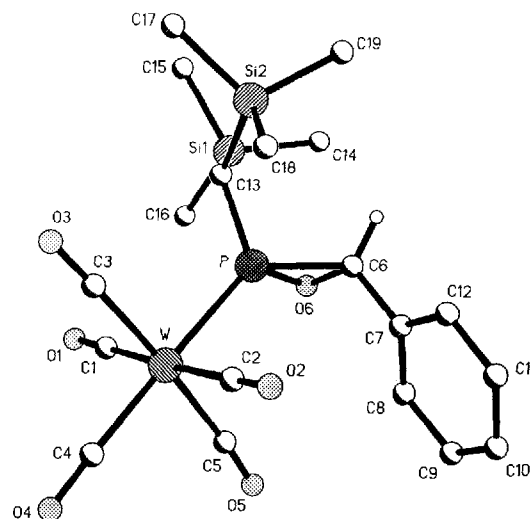


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall (alle H-Atome außer H6 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1-O6 166.8(6), P1-C6 180.2(7), O6-C6 148.0(9), W-P1 246.2(2), P1-C13 179.4(6), C6-C7 149.6(9), O6-P1-C6 50.3(3), O6-C6-P1 60.1(3), O6-P1-C13 107.8(3), C13-P1-C6 108.6(3), C6-O6-P1 69.6(3), O6-C6-C7 116.8(6), C7-C6-P1 122.8(5).

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 2H-1,2-Azaphosphiren-Ringsystems in **1** ist überraschend eine Verwandtschaft zu 2-Methylen-2H-azirenen 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 vermindertem Druck zur Trockne eingedunstet und die Produkte durch Säulenchromatographie an Kieselgel (–10 °C, Hexan) getrennt. Die Eluate werden unter vermindertem Druck auf ungefähr 5 mL eingedunstet 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 vermindertem Druck zur Trockne eingedunstet. 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. 1ff.
- [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 intermediär erzeugter 1H-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: $\tilde{\nu} = 2224 \text{ cm}^{-1}$ (C≡N).
- [8] F. Mathey, *Chem. Rev.* 1990, 90, 997–1025.
- [9] Ausgewählte IR-spektroskopische und massenspektrometrische Daten von **4a**, **b** und **7**: **4a**: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu} = 2067 \text{ s}$ (C=O), 1977 s (C=O), 1953–1912 vs. b (C=O) cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W): m/z 616 [M^+]; **4b**: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu} = 2069 \text{ s}$ (C=O), 1979 s (C=O), 1954–1918 vs (C=O) cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W): m/z 692 [M^+]; **7**: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu} = 2073 \text{ s}$ (C=O), 1988 s (C=O), 1961–1927 vs. b (C=O) cm^{-1} ; MS (CI, pos, NH₃, ¹⁸⁴W): 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. Röschen-thaler, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* 1978, 111, 3105–3111.
- [11] Vgl. stereochemisch kontrollierte 1,4-Additionen: J. M. Alcaraz, J. Svava, 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**: C₁₉H₂₃NO₆PSi₂W, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 894.3(3)$, $b = 1070.0(3)$, $c = 1400.0(3)$ 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 $2\theta_{\text{max}} 55^\circ$ 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 Restriktionen. Die maximale Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{max}}$ betrug 2800 enm^{-3} . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401 280 angefordert werden.

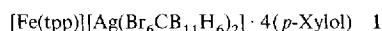
Das „freie“ [Fe(tpP)]⁺-Ion und ein neuer Weg zum am wenigsten koordinierenden Anion**

Zuowei 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 Silylium-Ion R₃Si⁺ können bisher in kondensierter Phase nicht isoliert werden, da selbst die besten verfügbaren Gegenionen zu nucleophil sind, um nicht zu koordinieren^[3]. [Fe(tpP)]⁺, das Tetraphenylporphyrinato-Fe^{III}-Kation, ist ein lange gesuchtes Kation^[4], und seine genaue

Struktur ist ein Maßstab für den Fortschritt auf dem Weg zum idealen nichtkoordinierenden Anion geworden. In aromatischen Lösungsmitteln lieferten alle bisher verwendeten Anionen fünffach koordinierte Eisenkomplexe des Typs [Fe(tpP)Y]. Wir berichten nun, daß das Kation [Fe(tpP)]⁺ 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, Br₆CB₁₁H₆[−], gebildet wird. Hiermit wird eine konzeptionell neue Strategie zur Synthese schwach koordinierender Anionen eingeführt.

Die Umsetzung von [Fe(tpP)Br] mit einem Äquivalent Ag(Br₆CB₁₁H₆)^[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-

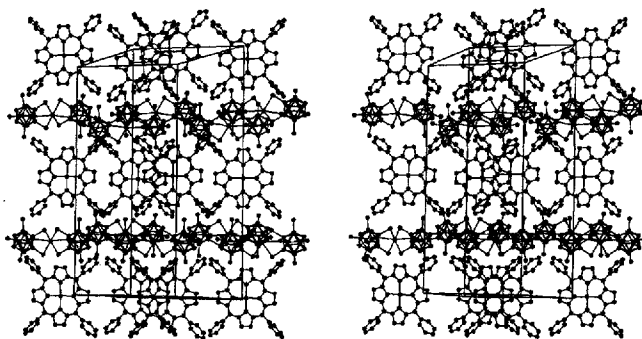


Abb. 1. Stereobild der Packung von **1** im Kristall. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Lösungsmittelmoleküle weggelassen.

ten Schichten des Kations [Fe(tpP)]⁺ und des Anions [Ag(Br₆CB₁₁H₆)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 [AgX₂][−]-Typs, wobei X für das ikosaedrische Carboran 7,8,9,10,11,12-Hexabrom-*closo*-CB₁₁H₆[−] steht. Das Silberatom wird okta-

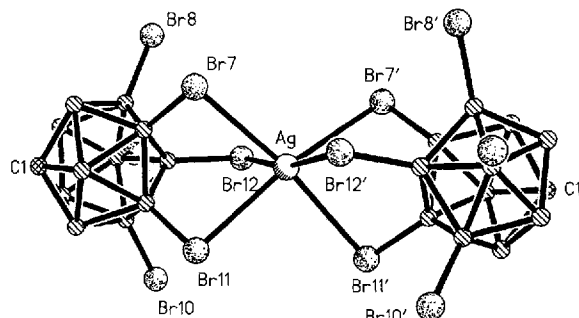


Abb. 2. Struktur des Anions in **1** im Kristall: Ag-Br7 = 2.882(3), Ag-Br11 = 2.891(3), Ag-Br12 = 2.865(3) Å.

[*] 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.