

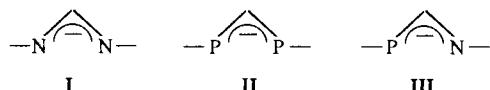
# Ein einfacher Weg zum 1-Aza-3-phosphaallyl-System: Struktur eines dimeren Lithium-komplexes und Protonierung zum ersten NH<sub>2</sub>-substituierten Phosphaalken\*\*

Karin Paasch, Martin Nieger und Edgar Niecke\*

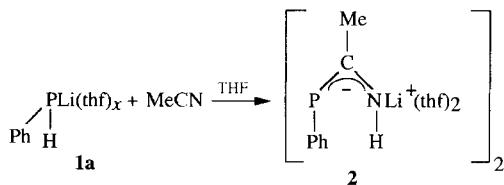
*Professor Herbert Roesky zum 60. Geburtstag gewidmet*

Die *N*-silylierten Derivate von 1,3-Diazaallylanionen<sup>[1]</sup> I sind wichtige Chelatliganden für Metalle der Haupt- und Nebengruppen<sup>[1]</sup> und haben in jüngster Zeit Bedeutung als Cokatalysatoren für die Olefinpolymerisation erlangt<sup>[1, 2]</sup>. Verbindungen des zu I homologen 1,3-Diphosphallyl-Systems<sup>[3]</sup> II sind vielseitige Komplexliganden ( $\sigma$ - und  $\pi$ -Koordination)<sup>[4]</sup>, und im Fall eines Nickelkomplexes konnten Aktivitäten bei der Olefinpolymerisation nachgewiesen werden<sup>[5]</sup>.

Wir haben uns nach Arbeiten über 1-Phosphaallylanionen<sup>[6]</sup> für das 1-Aza-3-phosphaallyl-System<sup>[7]</sup> III interessiert, das



durch die Anwesenheit sowohl eines „weichen“ (Phosphor) als auch eines „harten“ Reaktionszentrums (Stickstoff) eine gezielte Reaktionssteuerung ermöglichen sollte. Wir berichten nun über einen einfachen Zugang zu diesem Heteroallylsystem, die Kristallstruktur eines Lithiumkomplexes und dessen Reaktion mit Elektrophilen.



Die Umsetzung äquimolarer Mengen von Lithiumphenylphosphanid **1a** mit Acetonitril in THF führt glatt zu dem Lithiumkomplex des 1-Aza-3-phosphaallylanions **2**, der in Form gelber, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle isoliert werden konnte.

Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> liegt **2** im Kristall als Dimer vor (Abb. 1). Die beiden Heteroallylanionen sind über eine planare  $\text{Li}_2\text{N}_2$ -Einheit verknüpft, wobei den Lithiumatomen durch die zusätzliche Koordination zweier THF-Moleküle eine verzerrt tetraedrische Geometrie zukommt. Die Li-N-Abstände liegen im erwarteten Bereich<sup>[10]</sup> (203.1(8), 209.0(8) pm), bemerkenswert ist aber der spitze Li-N-Li-Winkel ( $75.6(4)^\circ$ ), der zu einer Annäherung der beiden Lithiumatome führt (253(2) pm). Die coplanare Anordnung der Atome H1-N1-C1-C2-P1-C11 (mittlere Abweichung von der besten Ebene: 0.5 pm) spricht für die Bildung eines delokalisierten 4e-3z-p $\pi$ -Systems, was zusätzlich durch die kurzen N1-C1- und C1-P1-

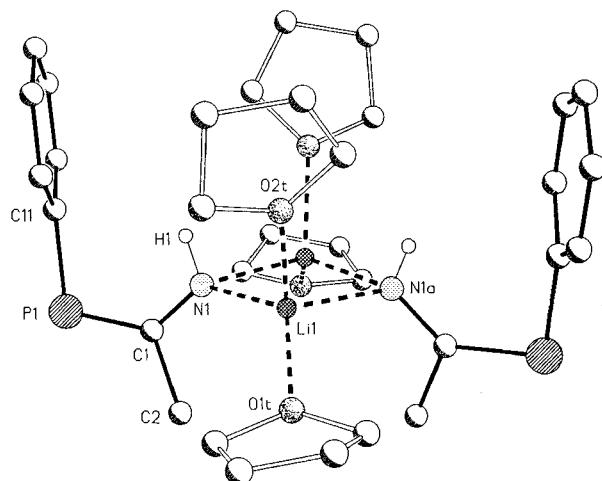
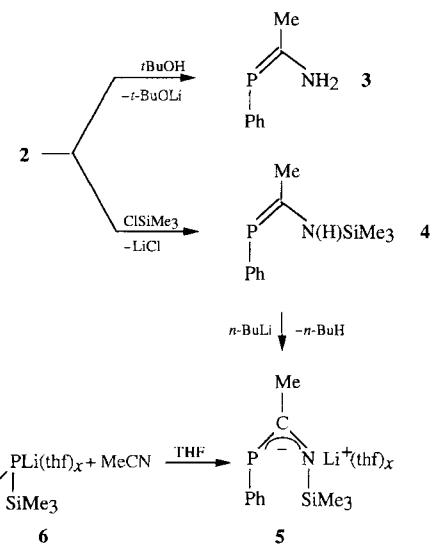


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: P1—C1 174.0(4), C1—N1 132.0(5), N1—Li1 203.1(8), P1—C11 182.9(5), C1—C2 152.0(6), N1a—Li1 209.0(8); C1—P1—C11 100.3(2), N1—C1—P1 132.0(3), C1—N1—Li1 132.3(4), Li1—N1—Li1a 75.6(4), N1—C1—C2 113.6(4), C2—C1—P1 114.4(3), C1—N1—Li1a 119.0(4).

Abstände (132.0(5) bzw. 174.0(4) pm) unterstrichen wird, die zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung für diese Elementkombinationen liegen. Der Phenylsubstituent ist um 116° aus der PCN-Ebene herausgedreht und befindet sich wie im 1-Phosphaallylsystem<sup>[6a, d]</sup> in der energetisch begünstigten<sup>[11]</sup> *endo*-Position.

Die für den Festkörper bewiesene *endo*-Anordnung der Phosphorsubstituenten in **2** wird in Lösung durch den großen Wert für  $^2J(\text{C},\text{P})$  (60.7 Hz) gestützt. Die  $^{31}\text{P}$ -chemische Verschiebung ( $\delta = 34.4$ ) ähnelt den Verschiebungen gleichartig substituierter 1-Phosphallylanionen<sup>[6a, d]</sup>, das Allylkohlenstoffatom in **2** ist hingegen durch die Nachbarschaft des Stickstoffatoms stärker entschirmt ( $\delta = 201.3$ ,  $^1J(\text{C},\text{P}) = 76.3$  Hz). Die starke Entschirrmung des NH-Protons ( $\delta = 7.9$ ) spricht für eine „tetraedrische“ Umgebung des Stickstoffatoms und damit für das Vorliegen einer dimeren Struktur in Lösung<sup>[12]</sup>.

Das chemische Verhalten von **2** gegenüber harten Elektrophilen spiegelt die höhere Basizität des Stickstoffzentrums im Vergleich zum Phosphorzentrum wider. So führen Protonierung und Silylierung glatt zu den Phosphaalkenen **3** bzw. **4**, die als thermostabile Produkte isoliert werden können. Ein Amino-

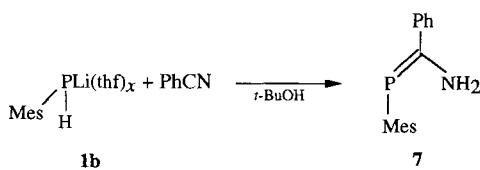


[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. K. Paasch, Dr. M. Niedermeier  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1. D-53121 Bonn  
Telefax: Int. + 228/73-5327

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. K. P. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.

phosphaalken vom Typ **3** ist bislang ohne Beispiel und könnte als Edukt zum Aufbau von Heteropolyenen geeignet sein. Der Lithiumkomplex **5** des *N*-silylierten Heteroallylsystems **4** ist aus Lithium(phenyl)(trimethylsilyl)phosphanid **6** und Acetonitril oder durch Metallierung des Phosphaalkens **4** zugänglich.

Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen **3** und **4** folgen aus ihren Massenspektren (Molekülpeak) sowie  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experimenten. Protonierung und Silylierung von **2** führen zu einer signifikanten Entschirmung des Phosphorkerns ( $\delta = 74.7$  (**3**),  $94.7$  (**4**)), während das Allylkohlenstoffatom nur eine leichte Abschirmung erfährt ( $\delta(^{13}\text{C}) = 189.0$ ,  $^1J(\text{C},\text{P}) = 63.3$  Hz (**3**);  $193.6$ ,  $^1J(\text{C},\text{P}) = 64.1$  Hz (**4**)). Die *cis*-Stellung der Methylgruppe am Allylkohlenstoffatom zum freien Elektronenpaar des Phosphoratoms wird durch den unverändert großen Betrag von  $^2J(\text{C},\text{P})$  (**3**:  $43.5$  Hz; **4**:  $48.6$  Hz) unterstrichen. Eine derartige Konfiguration zeigt ebenfalls das aus Lithiummesitylphosphanid **1b** und Benzonitril in gleicher Weise zugängliche Aminomethylenphosphan **7** im Kristall<sup>[8]</sup> (Abb. 2).



Die Moleküle bilden eine Kettenstruktur, wobei die kürzesten intermolekularen Abstände ( $H1 \cdots C2-C7$  272–316 pm) im Bereich der Summe der van-der-Waals-Radien liegen. Ein weiterer van-der-Waals-Kontakt (284 pm) tritt zwischen dem zweiten Wasserstoffatom der Aminogruppe und dem Phosphoratom eines Nachbarmoleküls auf. Die CPC- und PCN-Bindungswinkel entsprechen mit  $101.8(1)^\circ$  bzw.  $128.0(2)^\circ$  denen im Anion von **2** ( $100.3(2)^\circ$  bzw.  $132.0(3)^\circ$ ). Die mit den in **2** korrespondierenden Bindungslängen  $C1-N1$  (135.7(3) pm) und  $P1-C1$  (170.4(2) pm) zeigen auch bei **7** das Vorliegen eines über drei Zentren delokalisierten  $\pi\pi$ -Systems an.

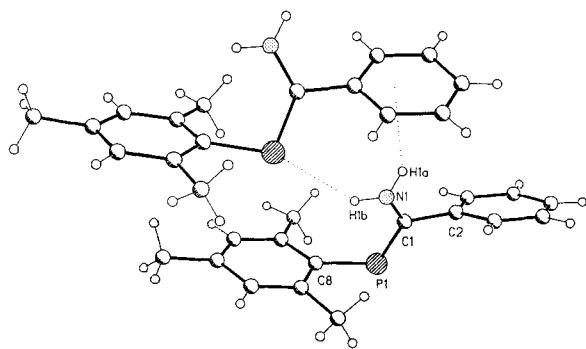


Abb. 2. Struktur von 7 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: P1—C1 170.4(2), P1—C8 183.9(2), C1—N1 135.7(3), C1—C2 148.7(2); C1—P1—C8 101.8(1), P1—C1—C2 116.6(1), P1—C1—N1 128.0(2), N1—C1—C2 115.2(2).

## *Experimentelles*

**2:** 0.26 g (2.4 mmol) Phenylphosphan, gelöst in 6 mL THF, werden bei 25 °C unter Rühren mit 1.5 mL *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) versetzt. Nach 15 min Rühren wird auf -30 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur eine Lösung von 0.1 g (2.4 mmol) Acetonitril in 1.5 mL THF zugetropft. Die Reaktionslösung wird innerhalb von 30 min unter Rühren auf 25 °C erwärmt und 16 h stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich **2** aus der orangefarbenen Lösung als gelber mikrokristalliner Feststoff

abgeschieden. Abfiltrieren und Kühlen des Filtrats auf  $-20^{\circ}\text{C}$  liefert weiteres Produkt in Form von gelben, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristallen. Ausbeute 0.63 g (87%), Schmp. 90–92°C (Zers.);  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz, THF):  $\delta = 34.3$  (q,  $^3J(\text{P},\text{H}) = 11.4$  Hz);  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, THF, ext. Ref., ohne Ph-Rest):  $\delta = 2.3$  (d,  $^3J(\text{P},\text{H}) = 11.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ , 3H), 7.9 (b, NH, 1H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz, THF, ext. Ref., ohne Ph-Rest):  $\delta = 201.3$  (d,  $^1J(\text{C},\text{P}) = 76.3$  Hz, P-C-NH), 27.1 (d,  $^2J(\text{C},\text{P}) = 60.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

**3, 4:** Zu einer Lösung von 0.48 g (1.6 mmol) **2** in 10 mL THF wird unter Eiskühlung bis zur Entfärbung tropfenweise *tert*-Butylalkohol **3** bzw. Trimethylsilylchlorid **4** gegeben, wobei LiO/Bu (bzw. LiCl) als weißer Niederschlag ausfällt. Es wird 1 h bei 25 °C nachgeführt, die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und über Celite abfiltriert. Nach Entfernen des Pentans im Vakuum fällt das Phosphaaalken **3** als weißer Feststoff, **4** als gelbes Öl an.

**3:** Ausbeute 0.20 g (83%);  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz, *n*-Pentan):  $\delta = 74.7$  (q,  $^3J(\text{P},\text{H}) = 16.5$  Hz);  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ohne Ph-Rest):  $\delta = 2.0$  (d,  $^3J(\text{P},\text{H}) = 16.8$  Hz,  $\text{CH}_3$ , 3H), 4.7 (b,  $\text{NH}_2$ , 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ohne Ph-Rest):  $\delta = 24.4$  (d,  $^2J(\text{C},\text{P}) = 43.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 189.0 (d,  $^1J(\text{C},\text{P}) = 63.3$  Hz, Ph- $\text{P} = \text{C}$ ); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): [M $^+$ ] 151 (100), [M $^+ - \text{CH}_3 - \text{H}]$  135 (9), [M $^+ - \text{NH}_2$ ] 124 (4), [PhP $^+$ ] 108 (30), [ $\text{CH}_3\text{CNH}_2^+$ ] 42 (79).

**4:** Ausbeute 0.26 g (72%),  $^3\text{P-NMR}$  (121.5 MHz, Pentan):  $\delta$  = 94.7 (q,  $^3J(\text{P},\text{H})$  = 18.3 Hz);  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ohne Ph-Rest):  $\delta$  = 0.0 (s, SiMe<sub>3</sub>, 9 H), 2.3 (d,  $^3J(\text{P},\text{H})$  = 18.3 Hz, CH<sub>3</sub>, 3 H), 5.8 (b, NH, 1 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ohne Ph-Rest):  $\delta$  = 24.7 (d,  $^2J(\text{C},\text{P})$  = 48.1 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.7 (s, SiMe<sub>3</sub>), 193.6 (d,  $^1J(\text{C},\text{P})$  = 64.1 Hz, P=C). MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) / [M<sup>+</sup>] 223 (38), [M<sup>+</sup> - SiMe<sub>3</sub> + H] 151 (13), [M<sup>+</sup> - PH-PH] 114 (26), [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>] 73 (100).

**5:** Zu einer Lösung von 0.36 g (1.6 mmol) Phosphalken **4** in 10 mL DME wird bei  $-30^{\circ}\text{C}$  1 mL (1.6 mmol) *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) zugetropft, wobei die Lösung rotorange wird. Anschließend wird langsam auf  $25^{\circ}\text{C}$  erwärmt und nachfolgend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Hierbei fällt das Produkt rein als gelbes Öl an. Alternativ lässt sich **5** in geringerer Reinheit ( $^{31}\text{P-NMR}$ : ca. 80%) durch Umsetzung von **6** mit Acetonitril gewinnen.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz, DME,  $-40^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 28.5$ ;  $^{1}\text{H-NMR}$  (300 MHz, DME, ext. Ref.,  $-40^{\circ}\text{C}$ , ohne Ph-Rest):  $\delta = 0.83$  (s, SiMe<sub>3</sub>, 9 H), 1.7 (d,  $J\text{(P,H)} = 6.9$  Hz, CH<sub>3</sub>, 3 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz, DME, ext. Ref.,  $-40^{\circ}\text{C}$ , ohne Ph-Rest):  $\delta = 199.1$  (d,  $J\text{(C,P)} = 57.4$  Hz, P—C—NSiMe<sub>3</sub>), 15.3 (d,  $J\text{(C,P)} = 21.6$  Hz, CH<sub>3</sub>), 4.6 (s, SiMe<sub>3</sub>).

7: Zu einer Lösung von 0.24 g (1.6 mmol) Mesitylphosphan in 10 mL DME wird bei 25 °C 1 mL n-BuLi (1.6 M in n-Hexan) gegeben und 15 min nachgerührt. Anschließend wird die Lösung auf -30 °C gekühlt und mit einer Lösung von 0.17 g (1.6 mmol) Benzonitril in 1.5 mL DME versetzt. Die Lösung wird unter Röhren auf 25 °C erwärmt und nachfolgend unter Eiskühlung bis zur Entfärbung tropfenweise mit *tert*-Butylalkohol versetzt. Nach dem Erwärmen auf 25 °C werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und über Celite abfiltriert. Aus dem eingeeengten Filtrat kristallisiert das Produkt bei -20 °C in Form farbloser Kristalle aus. Ausbeute 0.37 g (91%), Schmp. 70–71 °C;  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, *n*-Pentan):  $\delta$  = 64.4;  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ohne Arylreste):  $\delta$  = 4.4 ( $\text{NH}_2$ , 2H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ohne Arylreste):  $\delta$  = 186.6 d, ( $^1\text{J}(\text{C}, \text{P})$  = 60.3 Hz,  $\text{P}=\text{C}$ ); MS (70 eV);  $m/z$  (%): 255 (68.0) [ $\text{M}^+$ ], 238 (75.2) [ $\text{M}^+ - \text{NH}_3$ ], 223 (21.9) [ $\text{M}^+ - \text{NH}_3 - \text{CH}_3$ ], 119 (49.0) [ $\text{Mes}^+$ ], 104 (100) [ $\text{Mes}-\text{Me}^+$ ]; Hochauflösung ( $M^+$ ): 255.1176 (255.1177 ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NP}$ ).

Eingegangen am 30. Mai 1995 [Z 8045]

**Stichworte:** Heteroallylanionen · Lithiumverbindungen · Phosphaalkene · Phosphorverbindungen

- [1] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 403–481.
  - [2] a) A. Chernega, R. Gomez, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1415–1417; b) R. Gomez, R. Duchateau, A. Chernega, J. H. Teuben, F. T. Edelmann, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 153–158; c) J. C. Flores, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1995**, *14*, 1827–1833.
  - [3] H. H. Karsch, A. Appelt, H.-U. Reisacher, G. Müller, *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.* **1987**, *30*, 417–420; H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, A. Schneider, T. Rupprich in *Synthetic Methods of Inorganic and Organometallic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Brauer, W. A. Herrmann) Thieme, Stuttgart, **1995**, im Druck.
  - [4] R. Appel in *Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart **1990**, S. 157–219.
  - [5] W. Keim, R. Appel, S. Gruppe, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1042–1043; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *27*, 1012–1013.
  - [6] a) E. Niecke, M. Nieger, P. Wenderoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6989–6990; b) *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 362–363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 353–354; c) *ibid.* **1994**, *106*, 2045–2046 bzw. **1994**, *33*, 1953–1954; d) K. Paasch, M. Nieger, P. Wenderoth, E. Niecke, unveröffentlicht.
  - [7] Die Kenntnisse über das 1-Aza-3-phosphaallylanion sind rar, vgl. hierzu:  
a) K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 47–57. b) [PhPC(Ph)NSiMe<sub>3</sub>Li(dme)], ein monomeres Lithiumkomplex eines 1-Aza-3-phosphaallylanions, konnte ebenfalls dargestellt werden: G. Becker, Stuttgart, persönliche Mitteilung; siehe auch: The Function of the Trimethylsilyl Sub-

stituent in the Synthesis of Low-valent Phosphorus and Arsenic Compounds: G. Becker, G. Ditten, K. Hübner, K. Merz, M. Niemeyer, N. Seidler, M. Westermann in *Organosilicon Chemistry—From Molecules to Materials, Vol. 2* (Hrsg.: N. Auner, J. Weiss), VCH, Weinheim, im Druck.

[8] Röntgenstrukturanalyse von **2** [7]: gelbe [farblose] Kristalle, Kristalldimensionen  $0.05 \times 0.13 \times 0.20$  mm [ $0.08 \times 0.23 \times 0.58$  mm];  $M = 602.6$  [255.3]; monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) [ $P2_1/c$  (Nr. 14)],  $a = 23.835(4)$  [14.077(1)],  $b = 8.818(2)$  [9.937(1)],  $c = 18.786(2)$  Å [10.635(1) Å],  $\beta = 116.07(1)^\circ$  [108.36(1)°],  $V = 3547(1)$  Å $^3$  [1411.9(2) Å $^3$ ],  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Cu}_\text{K}\alpha) = 1.38$  [1.56] mm $^{-1}$ ,  $T = 200$  [208] K,  $F(000) = 1296$  [544]. Auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer wurden mit  $\text{Cu}_\text{K}\alpha$ -Strahlung 1851 [2787] Intensitäten bis  $2\theta_{\max} = 100^\circ$  [140°] gemessen, von denen 1778 [2671] unabhängig für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und an  $F^2$  anisotrop, die H-Atome mit einem Riding-Modell verfeinert (Programm: SHELXL-93 [9]). Der endgültige Gütesfaktor  $wR2$  ( $F^2$ ) betrug 0.165 [0.145] mit einem konventionellen  $R(F) = 0.056$  [0.049] für 223 [173] Parameter und 139 [2] Restraints. Die THF-Liganden in **2** sind fehlgeordnet. Bei **7** wurde eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von  $\psi$ -Scans und eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59144 angefordert werden.

- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993.  
 [10] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 354–450.  
 [11] Quantenchemische Rechnungen an den Konfigurationsisomeren der Stammverbindungen  $[\text{HPC(H)}\text{NH}]^-$  weisen die *endo/endo*-Form als die energetisch begünstigte aus. Relative Energien der verschiedenen Konfigurationsisomere von  $[\text{HPC(H)}\text{NH}]^-$  (bezogen *endo/endo*-Form) [kcal mol $^{-1}$ ]: *exo*(PH)/*endo*(NH): +0.6; *endo*(PH)/*exo*(NH): +4.4; *exo*(PH)/*exo*(NH): +5.1. Wir danken Prof. Dr. W. W. Schoeller, Bielefeld, für die Überlassung der Ergebnisse.  
 [12] Dies konnte durch eine kryoskopische Molmassenbestimmung erhärtet werden.

## Metallkomplexe heterocyclischer Carbene – ein neues Katalysator-Strukturprinzip in der homogenen Katalyse\*\*

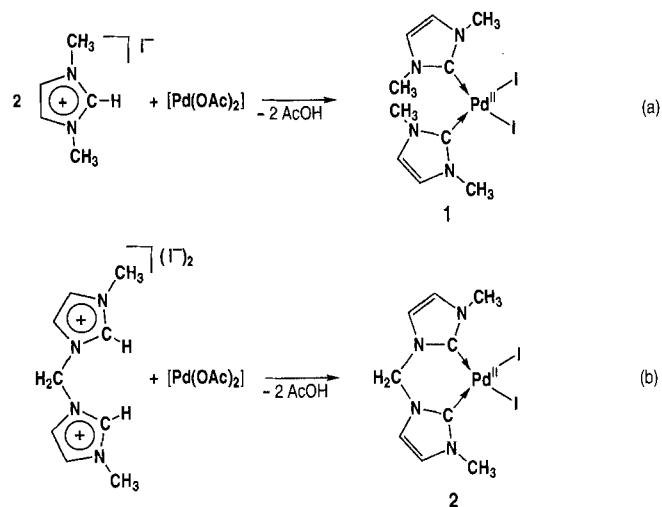
Wolfgang A. Herrmann\*, Martina Elison, Jakob Fischer, Christian Köcher und Georg R. J. Artus

Ein tragendes Funktionsprinzip der homogenen Komplexkatalyse beruht darauf, daß Phosphan- und Phosphitliganden niedervalente Metallzentren einerseits vor Aggregation schützen (Stabilisierungseffekt), andererseits in Dissoziationsgleichgewichten Koordinationsplätze schaffen, an denen katalytische Elementarschritte stattfinden (Aktivierungseffekt)<sup>[1]</sup>. Beispiele von technischer Bedeutung sind die Hydrocyanierung ( $\text{Ni}^0/\text{P}(\text{OR})_3$ ) und die Hydroformylierung ( $\text{Co}^I/\text{PR}_3$ ,  $\text{Rh}^I/\text{PR}_3$ ). Bei der homogenen Katalyse ist in der Regel zur Gleichgewichtssteuerung in den Aktivierungs- und Aufbauschritten ein Ligandenüberschuß erforderlich, der oft das 100fache der Menge an Metall beträgt und sich – infolge notorischer Phosphan-Abbaureaktionen durch P-C-Bindungsbruch<sup>[2]</sup> – nachteilig auf die Betriebskosten technischer Anlagen auswirkt<sup>[3]</sup>. Auch sind Phosphan- und Phosphitkomplexe häufig luft- bzw. wasserempfindlich. Am Beispiel der Heck-Kupplung<sup>[1c, 4]</sup> beschreiben wir hier ein neues Katalysator-Strukturprinzip, das diese Nachteile nicht aufweist. Es basiert auf den besonderen Ligandeneigenschaften von N-heterocyclischen Carbenen.

\* Prof. Dr. W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus  
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
 Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching  
 Telefax: Int. + 89/3209-3473

\*\* Komplexchemie und Mechanismen metallkatalysierter CC-Kupplungsreaktionen, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, K. Öfele, C. Broßmer, M. Beller, H. Fischer, *J. Mol. Catal.*, im Druck.

Die Carben-Palladiumkomplexe **1** und **2** der Imidazolreihe wurden aus  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$  und 1,3-Dimethylimidazolium-iodid bzw. 3,3'-Dimethyl-1,1'-methylenedimidazolium-diiodid in > 70 bzw. 40 % Ausbeute hergestellt [Gl.(a), (b)]. Sie sind außerge-



wöhnlich stabil gegenüber Hitze, Sauerstoff und Feuchtigkeit. So schmilzt **1** erst bei  $299^\circ\text{C}$  unter teilweiser Zersetzung und widersteht mehrtagiger  $\text{O}_2$ -Behandlung in siedendem THF. Der Komplex **2** schmilzt bei  $280^\circ\text{C}$ , zersetzt sich aber in Lösung (*N,N*-Dimethylacetamid) bei Temperaturen oberhalb von  $70^\circ\text{C}$  merklich.

Eine Kristallstrukturanalyse von **1** (Abb. 1)<sup>[5]</sup> zeigt außer der erwarteten quadratisch-planaren Grundgeometrie die *cis*-Stel-

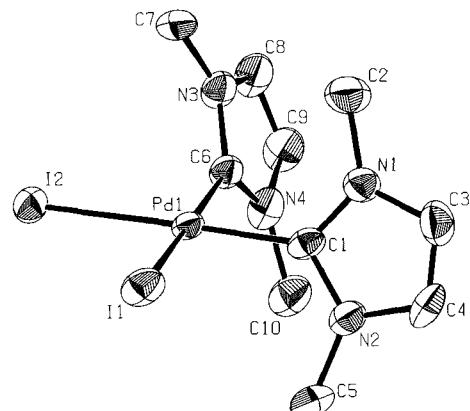


Abb. 1. PLATON-Darstellung der Molekülstruktur des „Carben“-Komplexes **1** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pd1-I1 2.6479(3), Pd1-I2 2.6572(3), Pd1-C1 1.990(3), Pd1-C6 1.997(3), N1-C1 1.347(4), N2-C1 1.363(4), N3-C6 1.357(4), N4-C6 1.336(4); I2-I1 93.590(9), C1-Pd1-I1 87.32(8), C1-Pd1-I2 178.08(8), C6-Pd1-I1 175.52(9), C6-Pd1-I2 88.97(8), C6-Pd1-C1 90.2(1).

lung der beiden ebenen Carbenliganden sowie deren Verdrehung relativ zur  $\text{PdI}_2$ -Ebene ( $70.5$  bzw.  $69.4^\circ$ ). Die bisher bekannten und durch Kristallstrukturanalysen charakterisierten Komplexe  $[(\text{PR}_3)_2\text{PdX}_2]$  ( $X = \text{Halogen}$ ) mit einzähnigen Phosphanliganden sind *trans*-konfiguriert, was auf den höheren Raumbedarf der Phosphanliganden hinweist, die – anders als die planaren Carbenliganden – einer sterischen Hinderung nicht