

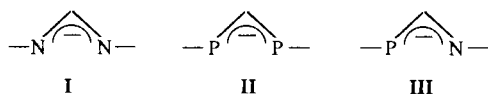
# Ein einfacher Weg zum 1-Aza-3-phosphaallyl-System: Struktur eines dimeren Lithiumkomplexes und Protonierung zum ersten $\text{NH}_2$ -substituierten Phosphaalken\*\*

Karin Paasch, Martin Nieger und Edgar Niecke\*

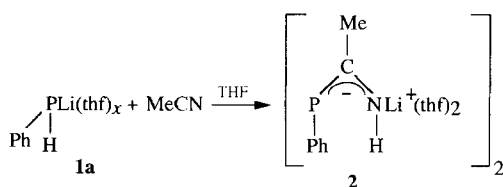
Professor Herbert Roesky zum 60. Geburtstag gewidmet

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 Kokatalysatoren für die Olefinpolymerisation erlangt<sup>[1, 2]</sup>. Verbindungen des zu **I** homologen 1,3-Diphosphaallyl-Systems<sup>[3]</sup> **II** sind vielseitige Komplexliganden ( $\sigma$ - und  $\pi$ -Koordinatoren)<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 Heteroallyl-System, 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- $\pi$ -Systems, was zusätzlich durch die kurzen N1-C1- und C1-P1-

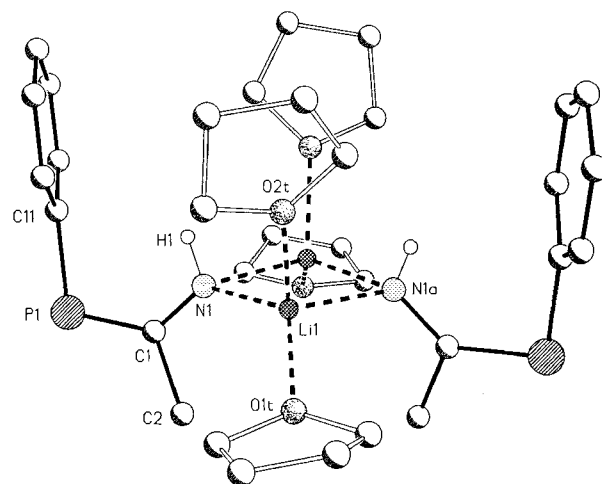
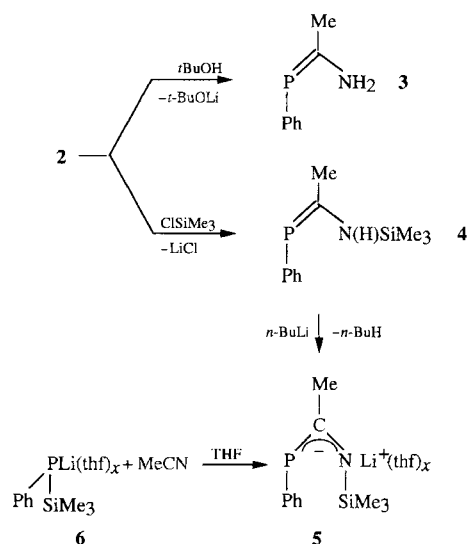


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $^\circ$ : P1–C1 174.0(4), C1–N1 132.0(5), N1–Li1 203.1(8), P1–C11 182.9(5), C1–C2 152.0(6), N1a–Li1 209.0(8); C1–P1–C11 100.3(2), N1–C1–P1 132.0(3), C1–N1–Li1 132.3(4), Li1–N1–Li1a 75.6(4), N1–C1–C2 113.6(4), C2–C1–P1 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  $116^\circ$  aus der PCN-Ebene herausgedreht und befindet sich wie im 1-Phosphaallyl-System<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-Phosphaallylanionen<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 Entschirnung 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-

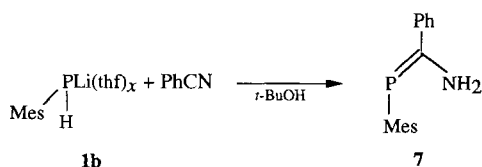


[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. K. Paasch, Dr. M. Nieger  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
Telefax: Int. +228/73-5327

[\*\*] 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 Abschirmung 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 ( $\text{H1} \cdots \text{C2}$  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  $\pi$ -Systems an.

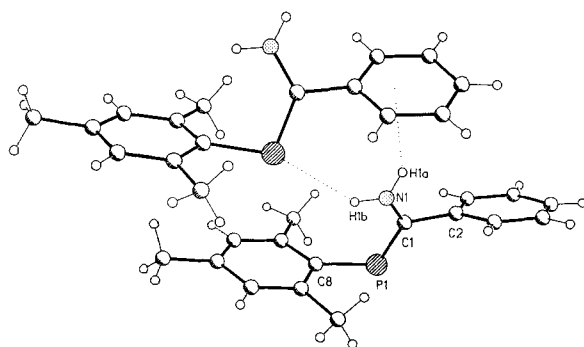


Abb. 2. Struktur von 7 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1–C1 170.4(2), P1–C8 183.9(2), C1–N1 135.7(3), C1–C2 148.7(2); C1–P1–C8  $101.8(1)$ , P1–C1–C2  $116.6(1)$ , P1–C1–N1  $128.0(2)$ , N1–C1–C2  $115.2(2)$ .

### Experimentelles

2: 0.26 g (2.4 mmol) Phenylphosphan, gelöst in 6 mL THF, werden bei  $25^\circ\text{C}$  unter Rühren mit 1.5 mL *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) versetzt. Nach 15 min Rühren wird auf  $-30^\circ\text{C}$  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  $25^\circ\text{C}$  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.  $90$ – $92^\circ\text{C}$  (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 LiOtBu (bzw. LiCl) als weißer Niederschlag ausfällt. Es wird 1 h bei  $25^\circ\text{C}$  nachgerührt, die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und über Celite abfiltriert. Nach Entfernen des Pentans im Vakuum fällt das Phosphaalken 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–P = C); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%):  $[\text{M}^+]$  151 (100),  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{H}]$  135 (9),  $[\text{M}^+ - \text{NH}_2]$  124 (4),  $[\text{PhP}^+]$  108 (30),  $[\text{CH}_3\text{CNH}^+]$  42 (70).

4: Ausbeute 0.26 g (72%);  $^{31}\text{P}$ -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,  $\text{SiMe}_3$ , 9H), 2.3 (d,  $^3J(\text{P},\text{H}) = 18.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ , 3H), 5.8 (b, NH, 1H);  $^{13}\text{C}$ -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,  $\text{CH}_3$ ), 1.7 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 193.6 (d,  $^1J(\text{C},\text{P}) = 64.1$  Hz, P=C). MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%):  $[\text{M}^+]$  223 (38),  $[\text{M}^+ - \text{SiMe}_3 + \text{H}]$  151 (13),  $[\text{M}^+ - \text{PhP} - \text{H}]$  114 (26),  $[\text{SiMe}_3^+]$  73 (100).

5: Zu einer Lösung von 0.36 g (1.6 mmol) Phosphaalken 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  $25^\circ$  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,  $\text{SiMe}_3$ , 9H), 1.7 (d,  $^3J(\text{P},\text{H}) = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ , 3H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz, DME, ext. Ref.,  $-40^\circ\text{C}$ , ohne Ph-Rest):  $\delta = 199.1$  (d,  $^1J(\text{C},\text{P}) = 57.4$  Hz, P–C– $\text{NSiMe}_3$ ), 15.3 (d,  $^2J(\text{C},\text{P}) = 21.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 4.6 (s,  $\text{SiMe}_3$ ).

7: Zu einer Lösung von 0.24 g (1.6 mmol) Mesitylphosphan in 10 mL DME wird bei  $25^\circ\text{C}$  1 mL *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) gegeben und 15 min nachgerührt. Anschließend wird die Lösung auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt und mit einer Lösung von 0.17 g (1.6 mmol) Benzonitril in 1.5 mL DME versetzt. Die Lösung wird unter Rühren auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmt und nachfolgend unter Eiskühlung bis zur Entfärbung tropfenweise mit *tert*-Butylalkohol versetzt. Nach dem Erwärmen auf  $25^\circ\text{C}$  werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und über Celite abfiltriert. Aus dem eingedampften Filtrat kristallisiert das Produkt bei  $-20^\circ\text{C}$  in Form farbloser Kristalle aus. Ausbeute 0.37 g (91%), Schmp.  $70$ – $71^\circ\text{C}$ ;  $^{31}\text{P}$ -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,  $^1J(\text{C},\text{P}) = 60.3$  Hz, P=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)  $[\text{Mes-Me}^+]$ ; Hochauflösung ( $\text{M}^+$ ): 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)  $[\text{PhPC}(\text{Ph})\text{NSiMe}_3\text{Li}(\text{dme})]$ , ein monomerer 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. Hübler, 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],  $\beta = 116.07(1)^\circ$  [ $108.36(1)^\circ$ ],  $V = 3547(1)$  Å<sup>3</sup> [ $1411.9(2)$  Å<sup>3</sup>],  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 1.38$  [1.56] mm<sup>-1</sup>,  $T = 200$  [208] K,  $F(000) = 1296$  [544]. Auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer wurden mit  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung 1851 [2787] Intensitäten bis  $2\theta_{\text{max}} = 100^\circ$  [ $140^\circ$ ] 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 Gütefaktor  $wR2$  ( $F^2$ ) betrug 0.165 [0.145] mit einem konventionellen  $R(F) = 0.056$  [0.049] für 223 [173] Parameter und 139 [2] Restriktionen. 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  $[\text{HPC}(\text{H})\text{NH}]^+$  weisen die *endo/endo*-Form als die energetisch begünstigste aus. Relative Energien der verschiedenen Konfigurationsisomere von  $[\text{HPC}(\text{H})\text{NH}]^+$  (bezogen *endo/endo*-Form) [kcal mol<sup>-1</sup>]: *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\*\*

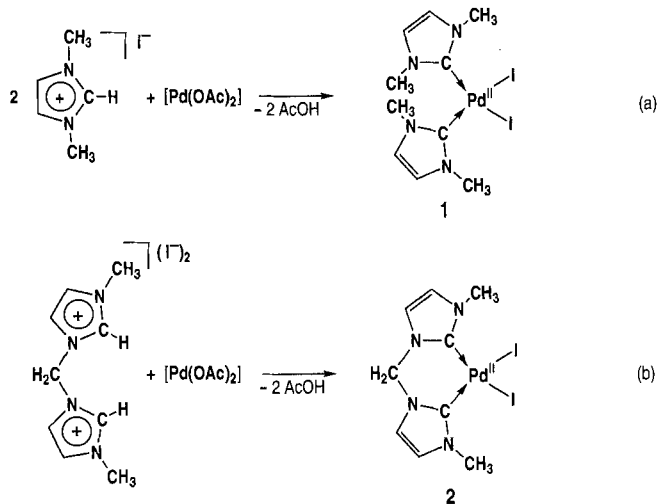
Wolfgang A. Herrmann\*, Martina Elison, Jakob Fischer, Christian Köcher und Georg R. J. Artus

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. Bröbmer, 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'-methylendiimidazolium-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 °C unter teilweiser Zersetzung und widersteht mehrtägiger  $\text{O}_2$ -Behandlung in siedendem THF. Der Komplex **2** schmilzt bei 280 °C, zersetzt sich aber in Lösung (*N,N*-Dimethylacetamid) bei Temperaturen oberhalb von 70 °C merklich.

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

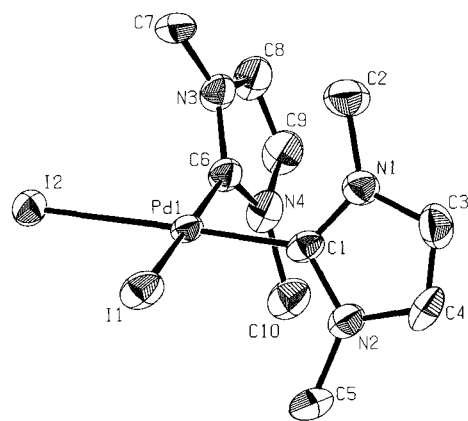


Abb. 1. PLATON-Darstellung der Molekülstruktur des „Carben“-Komplexes **1** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pd1-I1 2.6479(3), Pd1-I2 2.6572(3), Pd1-C1 1.990(3), 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-Pd1-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  $[(\text{PR}_3)_2\text{PdX}_2]$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ) mit einzähligen Phosphanliganden sind *trans*-konfiguriert, was auf den höheren Raumbedarf der Phosphanliganden hinweist, die – anders als die planaren Carbenliganden – einer sterischen Hinderung nicht