

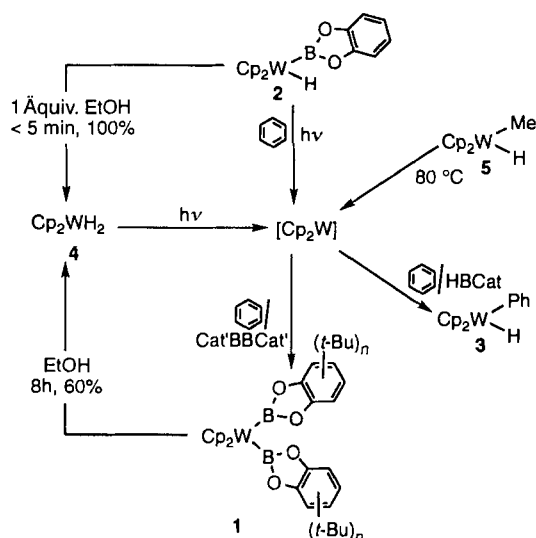
**Stichworte:** Dynamik · Hypervalente Verbindungen · Siliciumverbindungen

- [1] a) „Inorganic and Organometallic Polymers“: M. Zeldin, K. J. Wynne, M. R. Allcock, *ACS Symp. Ser.* **1988**, 360, zit. Lit.; b) „Inorganic and Organometallic Polymers with special Properties“: R. M. Laine, *Nato ASI Ser. Ser.*, **1992**, 206, zit. Lit.
- [2] a) C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Sciences*, Academic Press, London, **1990**; b) H. K. Schmidt, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, 180, 9621, zit. Lit.
- [3] a) R. J. P. Corriu, C. Guérin, J. J. E. Moreau, *Top. Stereochem.* **1985**, 15, 43; b) R. J. P. Corriu, J. C. Young in *Hypervalent Silicon Compounds in the Silicon-Heteroatom Bond* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1991**, S. 1, zit. Lit.; c) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Rey, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1371, zit. Lit.
- [4] K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, M. Shiro, *Organometallics* **1992**, 11, 2099.
- [5] K. Ebata, T. Irada, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3595.
- [6] a) D. J. Brondani, R. J. P. Corriu, E. El Ayoubi, J. J. E. Moreau, M. Wong Chi Man, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 451, C1; b) *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2111.
- [7] D. J. Brondani, R. J. P. Corriu, L. Lutsen, J. J. E. Moreau, M. Wong Chi Man, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] a) Ausgewählte Daten von **2**: C,H-Analyse: gef. C 14.79, H 2.53; ber. für  $C_6H_6F_6Si_3$  C 14.99, H 2.51. NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ):  $^1H$ : 0.78 (q,  $^3J(H,F)$ : 2.3 Hz);  $^{19}F$ : 124.7 (s);  $^{13}C$ : 1.1 (tq,  $^1J(C,H)$  = 116,  $^3J(C,F)$  = 12 Hz);  $^{29}Si$ : -2.38 (q,  $^1J(Si,F)$  = 292,  $^3J(Si,F)$  = 11 Hz); b) ausgewählte Daten von **3**: Schmp. 170-173°C (Zers.); C,H,F-Analyse: gef. C 32.12, H 5.4, F 23.58; ber. (für  $C_{15}H_{30}F_7Si_3O_6K$ ) C 32.01, H 5.37, F 23.63. NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ):  $^1H$ : 0.01 (6H, s), 3.39 (24H, s);  $^{19}F$ : -108.8;  $^{13}C$ : 4.99 (t), 71.09 (t),  $^{29}Si$ : -25.56(s).
- [9] S. E. Johnson, J. S. Payne, R. O. Day, J. M. Holmes, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3190.
- [10] Die Struktur von **3** im Kristall wurde zweimal an Kristallen aus unterschiedlichen Experimenten bestimmt. Die R-Werte waren in beiden Fällen hoch (0.150 bzw. 0.142), was wohl mit der geringen Kristallqualität zusammenhängt (milchig statt farblos). Ergebnis der Analyse: orthorhombisch, Raumgruppe  $Pnma$ ,  $a$  = 18.328(2),  $b$  = 18.421(6),  $c$  = 8.354(2) Å,  $V$  = 2820(1) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.525 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(Mo_{K\alpha})$  = 57.6 mm<sup>-1</sup>. 3338 gemessene unabhängige Reflexe bis  $(\sin \theta)/\lambda$  = 0.704, davon 1374 mit  $F_o > 3\sigma(F_o)$ . Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda$  = 0.71069 Å),  $T$  = 178 K. Strukturlösung mit Direkten Methoden (MULTAN-80 unter Zugrundelegung der Raumgruppe  $Pna2_1$ ).  $R(R_w)$  = 0.142(0.140), Gewichtungsschema  $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0286 F_o^2$  für 127 verfeinerte Parameter. Die Wasserstoffatome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen und die  $CH_3$ -Gruppen als starre Gruppen behandelt (SHELX-76). Maximale Restelektronendichte: 2.25 e Å<sup>-3</sup> in der Nähe des Kalium-Peaks. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

borierungs- und Diborierungsreaktionen sind. Daß die Addition bevorzugt an C-H- und nicht an C-C-Bindungen erfolgt, ist nachgewiesen, was als Maßstab zur Abschätzung von Additionen von Hauptgruppenelement-Hydrid- und Element-Element-Bindungen dienen kann<sup>[9]</sup>. In homogenen Systemen ist, mit Ausnahme einiger ungewöhnlicher Fälle, die oxidative Addition an C-H-Bindungen gegenüber der Addition an spannungsfreie C-C-Bindungen bevorzugt<sup>[10]</sup>.

Wir berichten nun, daß thermisch oder photochemisch hergestelltes Wolframocen in einem aromatischen Lösungsmittel durch Addition einer B-B-Bindung von  $Cat'BBCat'$  ( $Cat' = 4-tBuC_6H_3O_2$ ) ausschließlich  $[Cp_2W(BCat')_2]$  **1** bildet, obwohl bekannt ist, daß  $[Cp_2W]$  sofort C-H-Bindungen von Arenen addiert<sup>[11]</sup>;  $[Cp_2W(H)(BCat)]$  **2** eliminiert in Benzol unter photochemischen Bedingungen Catecholboran, wobei  $[Cp_2W(H)(Ph)]$  **3** entsteht. Eine Röntgenstrukturanalyse des Bisborylkomplexes zeigte eine nicht verzerrte Struktur mit einer Ligandenorientierung, die auf  $\pi$ -Bindungen hindeutet.

Die Chemie von  $[Cp_2W]$  bezüglich Boranaddition und -elimination ist in Schema 1 dargestellt. Es ist bekannt, daß die



Schema 1. Bildung und Reaktivität von  $[Cp_2W]$  und Wolframocen-Bor-Verbindungen.

## Reaktivität von Wolframocen gegenüber B-B- und B-H-Bindungen im Vergleich zu C-H-Bindungen\*\*

John F. Hartwig\* und Xiaoming He

Die oxidative Addition von B-H- und B-B-Bindungen an Übergangsmetalle ist der entscheidende Schritt des Mechanismus der metallkatalysierten Addition von Boranen an C-C-Mehrfachbindungen<sup>[1-8]</sup>. Ein Verständnis der Faktoren, die diese Additionsreaktionen kontrollieren, könnte dabei helfen, Metallzentren zu finden, die effektive Katalysatoren für Hydro-

Belichtung von  $[Cp_2WH_2]$  **4** mit einer Mitteldruck-Quecksilberlampe zum hochreaktiven Intermediat  $[Cp_2W]$  führt, das in Benzol als Lösungsmittel zum Hydrid **3** weiterreagiert<sup>[11]</sup>. Bei der Bestrahlung von **4** (6.5 h) in einer Benzollösung, die ein Äquivalent  $Cat'BBCat'$  enthielt, konnte jedoch  $^1H$ -NMR-spektroskopisch in 82 % Ausbeute  $[Cp_2W(BCat')_2]$  **1** als Produkt der oxidativen Addition der B-B-Bindung beobachtet werden<sup>[12]</sup>. Verbindung **3** wurde dabei nicht gebildet. Durch Einengen der Reaktionslösung und Übersichten mit Pentan ließ sich **1** in 55 % Ausbeute isolieren. Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum zeigte die Bisborylverbindung eine chemische Verschiebung von  $\delta$  = 59.3, was gegenüber dem Signal von  $[Cp_2WH(BCat)]$  **2** bei  $\delta$  = 57.2<sup>[13]</sup> schwach tieffeldverschoben ist. Unsere Untersuchungen ergaben, daß nicht zuerst das Hydrid **3** als kinetisch bevorzugtes Produkt gebildet wurde, das anschließend photochemisch zur Diborverbindung **1** reagierte. Unter identischen Reaktionsbedingungen wie bei der Umwandlung von **4** in **1** erwiesen sich isolierte Proben von **3** in Gegenwart von  $Cat'BBCat'$  als stabil.

[\*] Prof. J. F. Hartwig, Dr. X. He  
Department of Chemistry, Yale University  
P. O. Box 208107, New Haven, CT 06520-8107 (USA)  
Telefax: Int. + 203/432-6144

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE und NYI Award Program), dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund, der Dreyfus Foundation (New Faculty Award), DuPont (Young Faculty Award), Union Carbide (Innovative Recognition Award) und der Yale University (Junior Faculty Fellowship) unterstützt.

An einem Kristall von **1**, der aus Benzol/Pentan erhalten wurde, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. **1** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Moleküle liegen als unabhängige monomere Einheiten ohne intermolekulare Wechselwirkungen vor<sup>[14]</sup>. Abbildung 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung

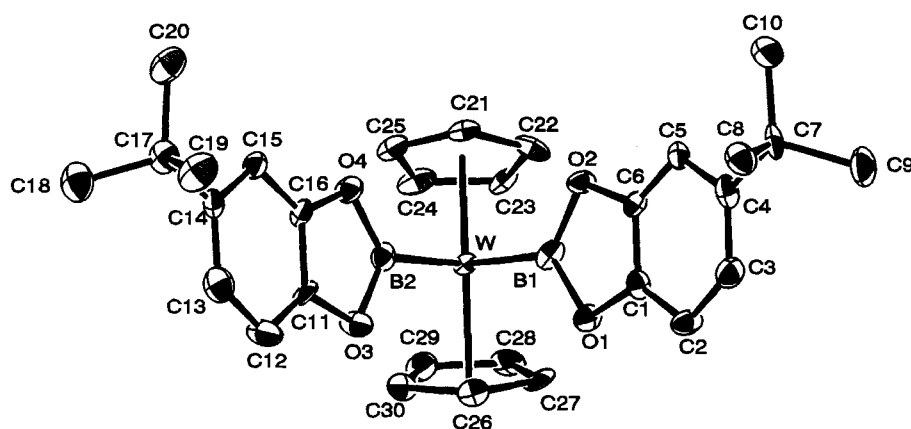


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **1**. Ausgewählte Bindungslängen[Å] und -winkel[°]: W-B1 2.19(1), W-B2 2.23(1), W-Cp1 1.96, W-Cp2 1.97; B1-W-B2 78.0(4), Cp1-W-Cp2 142.

lung von **1**. Die Elementarzelle enthält pro Wolframkomplex ein Benzolmolekül. Die Borylliganden sind so angeordnet, daß  $\pi$ -Bindungen zwischen dem basischen Metallzentrum und beiden elektrophilen Boratomen möglich sind. Dieselbe Orientierung tritt in der Borylverbindung **2** auf<sup>[13]</sup>. Darüber hinaus ähneln die Metall-Bor-Abstände in **1** dem M-B-Abstand in **2**, der durch  $\pi$ -Bindung verkürzt erschien. Der B-W-B-Winkel von 78.0(4)° ist identisch mit dem H-W-B-Winkel und dem berechneten idealen Winkel für  $d^2$ -Verbindungen des Typs  $[\text{Cp}_2\text{M}\text{L}_2](\text{L} = \text{Ligand})$ <sup>[15]</sup>. Der B-M-B-Winkel gleicht denen in pseudo-quadratisch-planaren und oktaedrischen Bisborylverbindungen, in denen der idealisierte Winkel 90° betragen würde<sup>[4,16]</sup>. Für **1** jedoch spiegelt der kleine B-W-B-Winkel den idealen Winkel des Metallocen-Systems wider, und es liegt keine Verzerrung im Vergleich zu den Geometrien anderer Metallocenverbindungen vor, die auf B-B-Wechselwirkungen zurückgeführt werden könnte.

Die höhere Selektivität für die Addition von B-B- statt von C-H-Bindungen ist unabhängig davon, ob das Wolframocen photochemisch oder thermisch erzeugt wurde. Es ist bekannt, daß die vorsichtige Thermolyse von  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})(\text{Me})]$  **5** zur Bildung von  $[\text{Cp}_2\text{W}]$  führt<sup>[17,18]</sup>. Wurde **5** in Benzol als Lösungsmittel 4 h bei 80°C in Gegenwart von 1–2 Äquivalenten  $\text{Cat}^+\text{BBCat}^-$  erwärmt, so bildete sich **1** in 70% Ausbeute. **3** entstand bei der Reaktion nicht und erwies sich unter diesen Reaktionsbedingungen als stabil, konnte also auch kein Intermediat bei der Synthese von **1** sein.

Aufgrund der glatten oxidativen Additionen von Diboranen untersuchten wir das Reaktionsverhalten von  $[\text{Cp}_2\text{W}]$  gegenüber Catecholboran. Bei der Bestrahlung des Dihydrids **4** für 6 h in Benzol als Lösungsmittel, das HBCat (6 Äquiv.) enthielt, wurde statt des Boranadditionsprodukts **2** das C-H-Aktivierungsprodukt **3** erhalten. Bei kurzen Reaktionszeiten (30 und 60 min) konnten wir jedoch geringe Mengen des B-H-Aktivierungsprodukts **2** beobachten (10–20% der Menge an **3**). Die Bildung dieses Produkts in Benzol zeigt, daß die Addition von Catecholboran gegenüber der Benzoladdition kinetisch begünstigt ist. Bei längeren Reaktionszeiten wurden die geringen Anteile an **2** aber in das Hydrid **3** umgewandelt. Die Rückreaktion

von **2** und **1** zu **4** ist mit Ethanol bzw. in Ethanol ebenfalls möglich.

Dies deutet darauf hin, daß der Komplex **2** photochemisch unter reduktiver Eliminierung zu  $[\text{Cp}_2\text{W}]$  reagieren sollte. Tatsächlich führte eine kurze Bestrahlung (10 min) von reinem **2** in Benzol zu **3** (90% Ausbeute). Bei Durchführung der Reaktion in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  zeigten die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der vollständig umgesetzten Reaktionslösungen keine Hydridresonanz, die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren aber enthielten die Dublettsignale von Catecholboran. Dies deutete eher auf eine glatte reduktive Eliminierung des Borans unter Bildung von  $[\text{Cp}_2\text{W}]$  hin als auf eine photochemisch ausgelöste Reaktion von intaktem **2** oder einem daraus erzeugten Radikal.

Alle Versuche, die reduktive Eliminierung thermisch auszulösen, scheiterten. Verbindung **2** war bei 120°C mehrere Tage stabil. Versuche, durch Erwärmen des Hydrids **5** in Gegenwart von Catecholboran eine oxidative Addition thermisch zu erhalten, führten zu mehreren Reaktionsprodukten, unter anderem  $\text{MeBCat}$ , das vermutlich durch Austauschreaktion mit  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})(\text{Me})]$  **5** gebildet wurde, was auch bei anderen Systemen schon vorgekommen war<sup>[19–21]</sup>.

Die Untersuchungen führten zur folgenden photochemischen Stabilitätsreihe:  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{BCat}')_2] > [\text{Cp}_2\text{W}(\text{Ph})(\text{H})] > [\text{Cp}_2\text{W}(\text{BCat})(\text{H})]$ . Die Selektivität, die  $[\text{Cp}_2\text{W}]$  bei der Aktivierung von B-B- und C-H-Bindungen zeigt, wurde auch schon bei anderen Systemen beobachtet, die oxidativ an Diborverbindungen addierten und nicht unter intermolekularer C-H-Aktivierung reagierten<sup>[3,4,16]</sup>. Jedoch widerspricht die höhere Selektivität von  $[\text{Cp}_2\text{W}]$  für die C-H- statt für die B-H-Aktivierung den Selektivitäten von Systemen, die zwar die B-H-Bindung von Catecholboran aktivieren, nicht aber die C-H-Bindung von Kohlenwasserstoffen<sup>[6–8]</sup>. Die Selektivität für B-B- statt für B-H-Aktivierung steht im Gegensatz zur allgemein höheren Präferenz für C-H- statt für C-C-Bindungsaktivierung.

In früheren Arbeiten konnten wir mit einem elektronenreichen System der dritten Reihe – allerdings an einer Iridiumverbindung – zeigen, daß die Metall-Bor-Bindung thermodynamisch stabiler ist als die entsprechende Metall-Wasserstoff-Bindung<sup>[22]</sup>. Die Stabilität der Wolframbisborylverbindung wird vielleicht ebenfalls durch eine hohe Bindungsdissoziationsenergie der Metall-Bor-Bindung verursacht. Ein kinetischer Effekt, der die Selektivität für Borane verstärkt, ergibt sich möglicherweise durch ein bevorzugtes Zusammenspiel des elektronenreichen  $d^4$ - $[\text{Cp}_2\text{W}]$ -Intermediats und der elektrophilen Diborverbindung.

### Experimentelles

Synthese von  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{BCat}')_2]$  **1**: Eine Lösung von  $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$  (42.0 mg, 0.133 mmol) in Benzol oder Toluol (4 mL) wurde in ein Schnappdeckelglas mit 1.0 Äquiv. (49.5 mg)  $(t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{B}_2)$  gegeben. Diese Lösung wurde auf vier NMR-Röhrchen verteilt und bestrahlt. Periodisch aufgenommene  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren zeigten vollständige Umsetzung nach 3.5 h. In einem Handschuhkasten wurden die Probenlösungen vereinigt und das Volumen auf 0.5 mL eingengt. Diese Toluol- bzw. Benzollösungen wurden mit Pentan überschichtet und ergaben gelbe Kristalle von **1**. In  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöste Kristalle, die aus Toluol-Pentan-Mischungen erhalten worden waren, zeigten  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch das Vorliegen eines Lösungsmittelmoleküls, das gemeinsam mit **1** kristallisiert war. Es konnten befriedigende Elementaranalysen erhalten werden. Aus einer Benzol-Pentan-Mischung wurden geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten. Ausbeute 52 mg (57%). –  $^1\text{H}$ -NMR

(300 MHz,  $[D_6]Benzol$ , 25°C, TMS):  $\delta = 7.13$  (d,  $^4J(H,H) = 2.0$  Hz, 1H, C-H), 6.93 (d,  $^3J(H,H) = 8.2$  Hz, 1H), 6.73 (dd,  $^3J(H,H) = 8.2$  Hz,  $^4J(H,H) = 2.0$  Hz, 1H), 4.70 (s, 10H, Cp), 1.16 (s, 9H, tBu);  $^{11}B$ -NMR (96.38 MHz,  $[D_6]Benzol$ , 25°C,  $BF_3 \cdot OEt_2$ ):  $\delta = 59.3$ ;  $^{13}C$ -NMR (75.48 MHz,  $[D_6]Benzol$ , 25°C, TMS):  $\delta = 151.19, 149.14, 143.69, 117.2, 109.5, 108.27, 81.59, 34.42, 31.86$ . Elementaranalyse für  $C_{30}H_{34}WB_2O_4 \cdot C_7H_7$ : Ber. C 58.85, H 5.47; gef. C 58.59, H 5.56.

Eingegangen am 8. September 1995 [Z8377]

**Stichworte:** Borverbindungen · C-H-Aktivierung · B-B-Aktivierung · B-H-Aktivierung · Wolframverbindungen

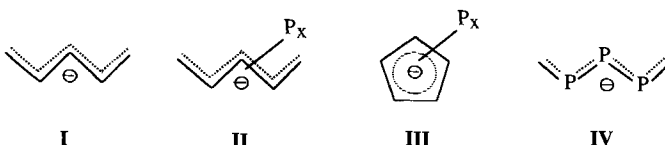
- [1] Übersichtsartikel: K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1179.
- [2] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11018.
- [3] P. Nguyen, G. Lesley, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. L. Pickett, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4623.
- [4] C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4403.
- [5] R. T. Baker, P. Nguyen, T. B. Marder, S. A. Westcott, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1336.
- [6] H. Kono, K. Ito, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1975**, 1095.
- [7] K. Burgess, W. A. van der Donk, S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, G. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9350.
- [8] S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, T. Baker, N. J. Jones, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 304.
- [9] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 245.
- [10] S.-Y. Liou, M. Gozin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9774, zit. Lit.
- [11] M. L. H. Green, D. O'Hare, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1897.
- [12] Aus Gründen der Löslichkeit wurde statt CatBBCat die *t*-Butyl-substituierte Verbindung eingesetzt.
- [13] J. F. Hartwig, S. R. DeGala, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3661.
- [14] Kristallstrukturanalyse von **1**:  $P2_1/n$ ,  $a = 14.829(4)$ ,  $b = 7.976(2)$ ,  $c = 27.282(5)$  Å,  $\beta = 98.76(2)^\circ$ ,  $V = 3189(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 0.03$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 52.6^\circ$ ,  $MoK_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å),  $\omega - 2\theta$ ,  $1.0 - 16.5^\circ/\text{min}$  (in  $\omega$ ),  $(0.53 + 1.10 \tan \theta)^\circ$ ,  $-119^\circ\text{C}$ , 7198 gemessene Reflexe, davon 6929 unabhängig. Lorentz- und Polarisationskorrektur. Eine empirische Absorptionskorrektur auf azimuthalen Scans wurde angewandt und ergab Transmissionsfaktoren zwischen 0.77 und 1.00. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode gelöst und das SHELXS-Programm verwendet. Zahl der Beobachtungen ( $I \geq 3.00\sigma(I)$ ) = 4288 und Zahl der Variablen = 388. Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen eingeführt, bei einem festgelegten Wasserstoffatom an jeder Methylgruppe.  $R = 0.041$ ,  $R_w = 0.50$ , gegen  $|F|$  verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [15] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729.
- [16]  $Fe(CO)_5$  addiert oxidativ Cat'BBCat' und bildet  $[Fe(CO)_4(BCat')]_2$ : X. He, J. F. Hartwig, *Organometallics*, im Druck.
- [17] M. L. H. Green, *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 27.
- [18] R. M. Bullock, C. E. L. Headford, K. M. Hennessy, S. E. Kegley, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3897.
- [19] J. F. Hartwig, S. Bhandari, P. R. Rablen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1839.
- [20] S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2175.
- [21] J. A. Marsella, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2361.
- [22] P. R. Rablen, J. F. Hartwig, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4121.

## Synthese, Struktur und Reaktivität eines 2,3,4-Triphosphapentadienids\*\*

Vera Thelen, Dietmar Schmidt, Martin Nieger, Edgar Niecke\* und Wolfgang W. Schoeller

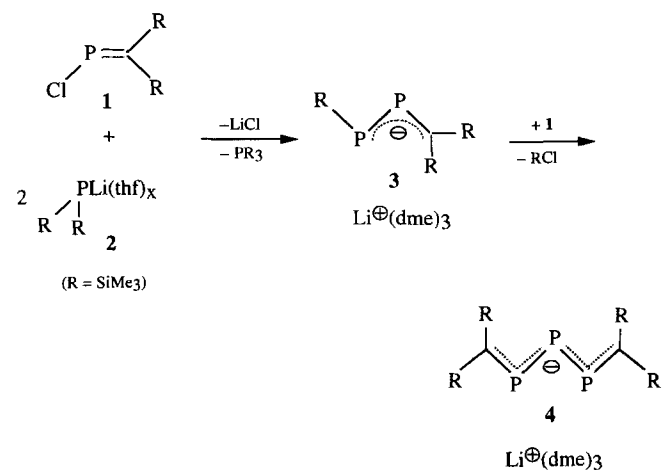
Professor Rolf Appel zum 75. Geburtstag gewidmet

Pentadienid-Anionen **1** sind aufgrund ihrer Konfigurations- (W-, U-, S-Form) und Koordinationsvielfalt ( $\eta^1$ -,  $\eta^3$ -,  $\eta^5$ -Koordination) vielseitige Liganden für Metalle des d- und f-Blocks<sup>[1]</sup> und haben in jüngster Zeit zunehmendes Interesse als  $\pi$ -Liganden von Metallen des s-Blocks erlangt<sup>[2]</sup>. Wir haben uns im Zusammenhang mit Arbeiten über Phosphaallyl-Anionen<sup>[3]</sup> für entsprechende vinyloge Heteroallyl-Systeme (Phospha- und Polyphosphapentadienide **II**) interessiert, über die erst wenig be-



kannt ist<sup>[4]</sup>. Ihre entsprechenden cyclischen Analoga (Phospha- und Polyphosphacyclopentadienide **III**) sind durch ihre vielseitige Koordinationschemie ( $\sigma$ - und  $\pi$ -Koordination) bekannt<sup>[6]</sup> und auch für den Aufbau von P/C-Käfigverbindungen von Bedeutung<sup>[7]</sup>. Wir berichten nun über die Synthese und Struktur des ersten Lithiumsalzes eines 2,3,4-Triphosphapentadienids **IV** sowie über Folgereaktionen dieser Spezies.

Die Umsetzung von Chlormethylenphosphan<sup>[8]</sup> **1** mit der doppelt molaren Menge<sup>[9]</sup> an Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid<sup>[10]</sup> **2** in DME liefert das Lithiumsalz des 1,2-Diphosphapropenids<sup>[11]</sup> **3**, das als mikrokristalliner Feststoff isoliert werden kann. Die nachfolgende Umsetzung von **3** mit Chlormethy-



[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. V. Thelen, Dr. D. Schmidt, Dr. M. Nieger  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
Telefax: Int. + 228/73-5327  
Prof. Dr. W. W. Schoeller  
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.