

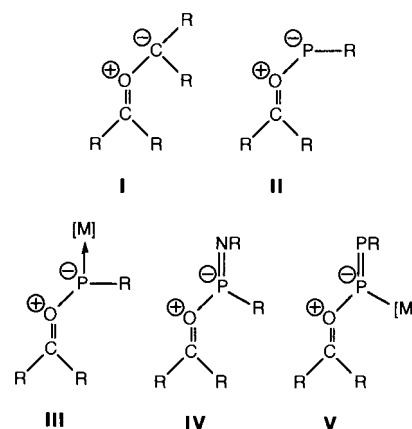
Stichworte: Fullerene · Kohlenwasserstoffe · Polycyclen · Thermolyse

- [1] Eine Übersicht über schalenförmige Fullereinheiten gibt: a) J. S. Siegel, T. J. Seiders, *Chem. Br.* **1995**, 313–316; b) R. Faust, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1562–1564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1429–1432; c) P. W. Rabideau, A. Sygula in *Adv. Theor. Interesting Mol.*, Vol. 3 (Hrsg.: R. P. Thummel), JAI, Greenwich, **1995**, S. 1–36; d) *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 235–242.
- [2] a) L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7082–7084; b) L. T. Scott, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 291–300.
- [3] Systematische Namen nach IUPAC: Benz[5,6-as]-indaceno[3,2,1,8,7-mnopqr]-indeno[4,3,2,1-cdef]chrysen **1**, Diacenaphtho[3,2,1,8-cdefg;3',2',1',8'-lmnop]-chrysen **2** und Difluoreno[2,1,9,8,7-defghi;2',1',9',8',7'-mnopqr]naphthacen **3**.
- [4] P. W. Rabideau, A. H. Abdourazak, H. Folsom, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7891–7892.
- [5] A. H. Abdourazak, Z. Marcinow, A. Sygula, R. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6410–6411.
- [6] T. Wakabayashi, K. Kikuchi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Achiba, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 3090–3091, zit. Lit.
- [7] S. Hagen, L. T. Scott, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7198–7199.
- [8] a) R. Faust, K. P. C. Vollhardt, Seventh International Symposium on Novel Aromatic Compounds (Victoria, B. C., Canada), Poster Nr. 61, **1992**; b) G. Mehta, G. V. Sharma, M. A. Kumar, T. V. Vedavyasa, E. D. Jemmis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 2529.
- [9] S. Hagen, U. Nuechter, M. Nuechter, G. Zimmermann, *Polycyclic Aromat. Compd.* **1995**, 4, 209–217.
- [10] L. T. Scott, M. S. Bratcher, S. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8743–8744.
- [11] Für weitere Beispiele der thermischen Cyclisierung in Fjord-Regionen von PAKs unter formaler Abspaltung von HCl oder H₂ siehe: M. J. Plater, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 6147–6150; M. Sarobe, L. W. Jenneskens, U. Wiersum, *ibid.* **1996**, 37, 1121–1122.
- [12] **5**: gelbe Nadeln mit sehr geringer Löslichkeit, Schmp. 430–432 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.14 (s, 3H), 8.85–8.83 (m, 3H), 8.52–8.49 (m, 3H), 7.83–7.80 (m, 6H); UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 250 (sh), 263, 289 (sh), 304 (sh), 338, 364 nm; HRMS (C₃₀H₁₅Br₃) ber.: 611.8721, gef.: 611.8717; Elementaranalyse (C₃₀H₁₅Br₃): ber.: C 58.57, H 2.46; gef.: C 58.98, H 2.32. Durch das charakteristische Singulett bei δ = 9.14 im ¹H-NMR-Spektrum wird die Gegenwart von drei äquivalenten Wasserstoffatomen bestätigt, die kein benachbartes H-Atom in den Fjord-Regionen von **5** aufweisen.
- [13] Die Durchführung der FVP ist in Lit. [10] beschrieben.
- [14] a) Cr(CO)₆, *t*BuOOH, 97%; b) H₂S, HCl, Ethanol; c) Tetralin, 207 °C, 10 min, 19% (b,c). Die ungewöhnliche Synthese, die spektroskopischen Daten und die Röntgenstrukturanalyse von **6** sind beschrieben in: S. Hagen, Dissertation, Universität Leipzig, **1995**.
- [15] S. Hagen, U. Nuechter, M. Nuechter, G. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7013–7014.
- [16] **3**: rote Nadeln (CHCl₃), Schmp. > 300 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.47 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.40 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.18 (s, 4H); ¹³C-NMR (125 MHz, [D₇]DMF): δ = 149.48, 140.13, 139.65, 133.99, 132.84, 130.10, 126.86, 125.15; UV (CH₃CN): λ_{max} = 232, 243, 274 (sh), 308, 323 (sh), 348, 401, 422, 460 nm (sh); MS (70 eV): m/z (%): 373 (32), 372 (100, M⁺), 371 (7), 370 (14), 187 (13), 186 (39), 185 (23), 184 (10); HRMS (C₃₀H₁₂): ber.: 372.0939; gef.: 372.0939.

Überraschende intramolekulare Folgereaktionen intermediärer Phosphacarbonyl-Ylid-Wolframkomplexe**

Rainer Streubel,* Annette Ostrowski, Hendrik Wilkens, Frank Ruthe, Jörg Jeske und Peter G. Jones

Carbonyl-Ylide **I** (Schema 1) können durch Reaktionen von Carbenen und Carbenoiden mit Aldehyden und Ketonen^[1,2] oder durch electrocyclische Ringöffnung von Oxiranen^[3] erzeugt werden. Sie sind als 1,3-Dipole^[2] mechanistisch wie auch präparativ für die Heterocyclensynthese von Interesse und wurden durch intra- und intermolekulare Abfangreaktionen nachgewiesen.^[4] Im Fall der Reaktionen von Carbonylverbindungen mit carbenanalog reagierenden phosphororganischen Verbindungen wie Phosphandiolen und elektrophilen, terminalen Phosphandiyl-Metallkomplexen,^[5] Iminophosphanen^[6] oder Metallophosphanen^[7] ist das Auftreten Carbonyl-Ylid-analoger Phosphorverbindungen **II–V** bislang nicht gesichert und



Schema 1. Carbonyl-Ylide **I** und phosphororganische Analoga **II–V** (R = Alkyl, Aryl; [M] = Metallkomplexfragment).

der Verlauf der Ringschlußreaktion zum Oxaphosphiran nicht geklärt. Wir berichteten vor kurzem über die Synthese eines Oxaphosphiran-Wolframkomplexes^[8,9] und schlugen als Erklärung die Reaktion eines intermediär erzeugten elektrophilen, terminalen Phosphandiyl-Wolframkomplexes mit Benzaldehyd vor.^[10] Obgleich bereits eine Arbeit über Lewis-Säure/Lewis-Base-Addukte von elektrophilen, terminalen Phosphandiyl-Wolframkomplexen mit Phosphanen und Aminen von Mathey et al. vorliegt,^[11] ist über den Mechanismus der Reaktionen dieser carbenanalog reagierenden Spezies mit Carbonylen, aber auch Iminen,^[12] die unter Bildung dreigliedriger Heterocyclen verlaufen, nicht bekannt.

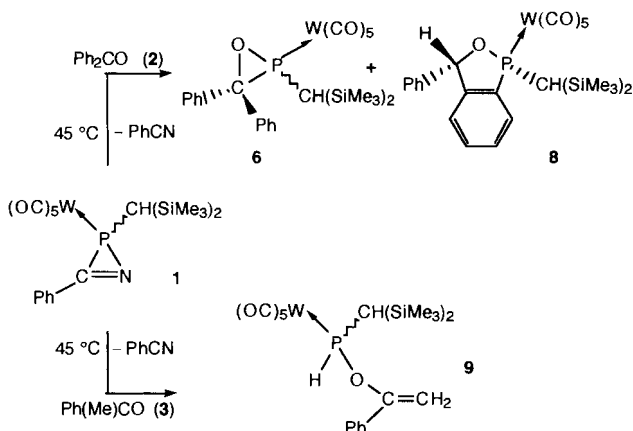
Um den Verlauf der Oxaphosphiran-Ringbildung weiter zu untersuchen und um diesen eventuell dem der Bildung eines Azaphosphiridins gegenüberstellen zu können, haben wir Ther-

[*] Dr. R. Streubel, Dipl.-Chem. A. Ostrowski, Dipl.-Chem. H. Wilkens, Dipl.-Chem. F. Ruthe, 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

[**] Chemie der 2H-Azaphosphiren-Komplexe, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 4. Mitteilung: A. Ostrowski, J. Jeske, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2507.

molysen eines 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes in Gegenwart von Benzophenon, Acetophenon und (*E*)-*N*-Methyl-(benzyliden)amin durchgeführt. Über die bei diesen Umsetzungen entstandenen Komplexe sowie über den ersten deutlichen Hinweis auf das Auftreten eines Phosphacarbonyl-Ylid-Komplexes in der Oxaphosphiran-Ringbildung wird im folgenden berichtet.

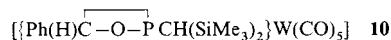
Thermolysiert man den 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **1**^[13] in Toluol bei 45 °C in Gegenwart von Benzophenon **2** oder Acetophenon **3**, so zeigt sich beide Male ein überraschender Reaktionsverlauf. Mit Benzophenon werden Benzonitril,^[14] der Oxaphosphiran-Wolframkomplex **6** und der Benz[*c*]-1,2-oxaphospholan-Wolframkomplex **8** gebildet. Im anderen Fall bildet sich neben Benzonitril^[14] ausschließlich der *P*-*H*-funktionelle Wolframkomplex **9** (Schema 2). Die Isolierung der Verbindungen gelingt im Fall von **8** und **9** problemlos durch



Schema 2. Thermolyse von **1** in Gegenwart von Benzophenon **2** und Acetophenon **3**.

Tiefenperaturchromatographie und Kristallisation, während der Oxaphosphiran-Wolframkomplex **6** nur unter deutlichen Ausbeuteverlusten und in einer mit 5–10 % **8** schwach verunreinigten Form erhalten wird. Die Konstitutionsvorschläge für die Verbindungen **6**, **8**, **9** leiten sich aus ihren NMR-spektroskopischen (Tabelle 1) sowie ihren IR- und MS-Daten^[15] ab und werden im Fall von **8** und **9** durch die Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen^[16, 17] für den Festkörper bestätigt.

Die zweifache Phenylsubstitution im Oxaphosphiran-Wolframkomplex **6** führt zu signifikant tieffeldverschobenen Resonanzsignalen der Dreiringatome im Vergleich zu denen der entsprechenden Atome in **10**^[8] (**6**: $\delta^{31}\text{P} = 52.2$, $^1J(^{31}\text{P}, ^{183}\text{W}) = 306.4$ Hz; $\delta^{13}\text{C} = 71.7$, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 19.7$ Hz vs. **10**: $\delta^{31}\text{P} =$



40.4, $^1J(^{31}\text{P}, ^{183}\text{W}) = 308.2$ Hz; $\delta^{13}\text{C} = 59.7$, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 27.3$ Hz). Das Vorliegen des 1,2-Oxaphospholan-Ringes in **8** wird z.B. durch das ^{31}P -Resonanzsignal ($\delta = 140.4$, $^1J(^{31}\text{P}, ^{183}\text{W}) = 273.5$ Hz), das ^{13}C -Resonanzsignal des direkt an das Sauerstoffatom gebundenen Kohlenstoffatoms ($\delta = 86.0$; $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 7.5$ Hz) sowie durch das Auftreten der Signale der Areineinheit nachgewiesen. Ein markantes spektroskopisches Merkmal des Komplexes **9** ist das ^{31}P -Resonanzsignal ($\delta = 95.4$, $^1J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 329.2$, $^1J(^{31}\text{P}, ^{183}\text{W}) = 276.5$ Hz) sowie die beiden Resonanzsignale der Ethyleneinheit im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = 95.1$ (d, $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 11.1$ Hz, $\text{C}=\text{CH}_2$); $\delta = 156.7$ (d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 9.1$ Hz, $\text{O}-\text{C}=\text{C}$)).

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von **6**, **8**, **9** und **12** [a].

6 : $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 1.3$ (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 4.7$ Hz, SiMe_3), 2.0 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 2.4$ Hz, SiMe_3), 31.8 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 17.3$ Hz, PCH), 71.7 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 19.7$ Hz, PCO), 127.9 (br, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 6.1$ Hz, Ph), 128.2 (br, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 6.1$ Hz, Ph), 128.3 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 2.6$ Hz, Ph), 128.4 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 2.6$ Hz, Ph), 128.6 (s, Ph), 129.2 (s, Ph), 130.1 (s, Ph), 132.4 (s, Ph), 195.5 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 8.0$ Hz, <i>cis</i> -CO), 196.5 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 34.1$ Hz, <i>trans</i> -CO); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 52.2$ (d, $^1J(\text{P}, \text{W}) = 306.4$ Hz)
8 : $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 2.8$ (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 2.7$ Hz, SiMe_3), 3.2 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 1.9$ Hz, SiMe_3), 34.6 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 7.6$ Hz, PCH), 86.0 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 7.5$ Hz, OCH), 124.0 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 7.6$ Hz, Ar), 128.1 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 13.8$ Hz, Ar), 128.5 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 8.6$ Hz, Ar), 128.7 (s, Ph), 129.1 (s, Ph), 129.2 (s, Ph), 130.3 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 1.4$ Hz, Ar), 138.5 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 1.1$ Hz, Ph), 141.1 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 12.9$ Hz, Ar), 144.8 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 29.2$ Hz, Ar), 197.3 (dd, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 7.7$, $^1J(\text{C}, \text{W}) = 126.6$ Hz, <i>cis</i> -CO), 200.3 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 24.0$ Hz, <i>trans</i> -CO); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 140.4$ (d, $^1J(\text{P}, \text{W}) = 273.5$ Hz)
9 : $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 0.4$ (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 2.6$ Hz, SiMe_3), 2.3 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 3.4$ Hz, SiMe_3), 23.0 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 10.7$ Hz, PCH), 95.1 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 11.1$ Hz, $\text{C}=\text{CH}_2$), 127.2 (s, <i>p</i> -C), 127.3 (s, <i>o</i> -C), 128.8 (s, <i>m</i> -C), 135.4 (s, <i>i</i> -C), 156.7 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 9.1$ Hz, $\text{O}-\text{C}=\text{C}$), 196.4 (dd, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 7.7$, $^1J(\text{C}, \text{W}) = 109.9$ Hz, <i>cis</i> -CO), 198.7 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 27.5$ Hz, <i>trans</i> -CO); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 95.4$ (d, $^1J(\text{P}, \text{W}) = 276.5$ Hz)
12 : $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 1.3$ (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 3.9$ Hz, SiMe_3), 1.9 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 3.4$ Hz, SiMe_3), 18.2 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 27.5$ Hz, $\text{PCH}(\text{SiMe}_3)_2$), 41.9 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 1.7$ Hz, PCN), 56.4 (s, NCH_3), 127.4 (s, <i>p</i> -C), 127.6 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 1.6$ Hz, <i>o</i> -C), 128.3 (s, <i>m</i> -C), 136.3 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 4.1$ Hz, <i>i</i> -C), 196.4 (dd, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 7.7$ Hz, $^1J(\text{C}, \text{W}) = 132.7$ Hz, <i>cis</i> -CO), 196.4 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 30.0$ Hz, <i>trans</i> -CO); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -37.3$ (d, $^1J(\text{P}, \text{W}) = 269.1$ Hz)

[a] Lösungen von **6**, **8**, **9** und **12** in CDCl_3 bei 25 °C; ^{13}C -NMR: 50.3, ^{31}P -NMR: 81.0 MHz. Die deuterierten Lösungsmittel wurden als interner und 85proz. H_3PO_4 als externer Standard benutzt.

Die Strukturen der Verbindungen **8** (Abb. 1) und **9** (Abb. 2) im Kristall zeigen einige charakteristische Merkmale. Dies ist in **8** die typische Briefumschlag-Konformation der 1,2-Oxaphospholan-Einheit (vgl. [18]) mit einem um 30 pm deutlich aus der

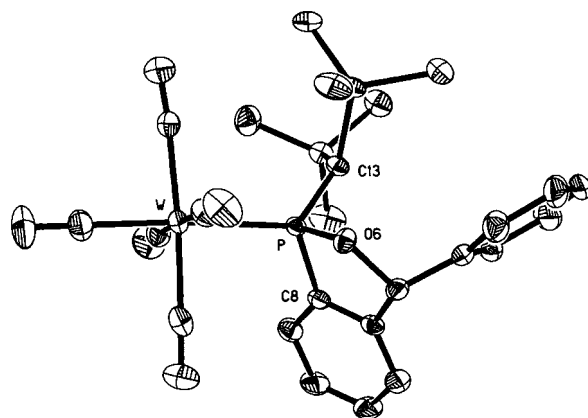


Abb. 1. Struktur von **8** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P-W 249.17(10), P-C13 182.2(6), P-O6 164.1(2), P-C8 182.2(6), C8-P-O6 91.42(18); W-P-C13 125.21(12), W-P-O6 111.66(9), W-P-C8 114.14(11), C13-P-C8 106.0(2), C13-P-O6 102.74(14).

P-C6-C7-C8-Ebene ausgelenkten O-Atom und eine verzerrt oktaedrische Koordination des Wolframatoms, wobei die Bindungswinkel C4-W-P und C3-W-P am Wolframatom mit 86.76(11)° bzw. 96.86(10)° deutlich variieren. Die Verbindungen **8** und **9** zeigen nahezu identische Werte für die Abstände der an Phosphor gebundenen Atome sowie einen signifikanten Unterschied in der O6-C6-Bindung (146.3(4) vs. 139.0(4) pm).

Um den Mechanismus der hier beschriebenen Cyclisierungen weiter zu klären, haben wir folgende Reaktionsbedingungen im Hinblick auf ihren Einfluß auf das Produktverhältnis von **6** zu **8** ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht: 1. die Konzentration

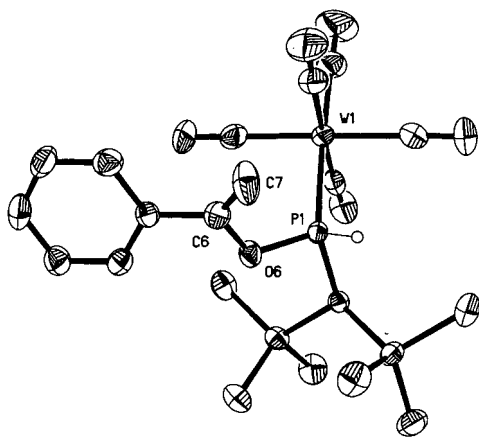
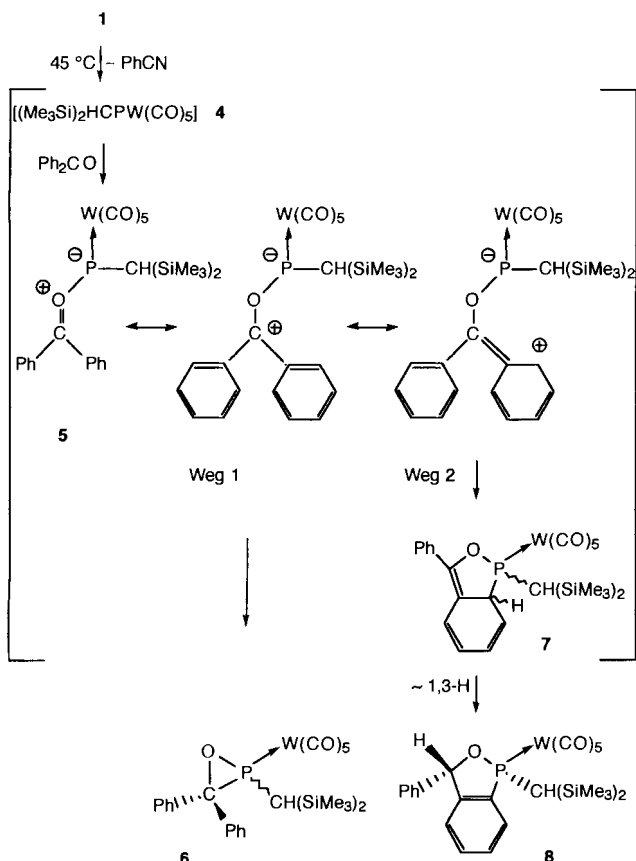


Abb. 2. Struktur von **9** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. H-Atome außer H1 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1-W1 248.18(9), P1-C14 181.1(3), P1-O6 164.5(2), O6-C6 139.0(4), C6-C7 131.6(5); O6-P1-C14 100.45(14), O6-P1-W1 118.9(9), C14-P1-W1 120.40(12).

an Benzophenon (2 bis 30 mmol), 2. die Temperatur (40 bis 60 °C), 3. die Reaktionsdauer (10 bis 50 h). Hierbei zeigte sich, daß das Produktverhältnis von **6** zu **8** mit ca. 1:1.7 durch keinen der vorgenannten Parameter signifikant beeinflusst wird – d. h. das Verhältnis schwankte zwischen 1:1.6 und 1:1.8. Erwärmen von **6** und **8** in Toluol auf 45 °C führte nicht zur gegenseitigen Umwandlung vom Oxaphosphiran- in den Oxaphospholan-Ring und umgekehrt, wie die ^{31}P -NMR-Spektren zeigten. Anhand dieser Beobachtungen schließen wir auf das Auftreten der Carbonyl-Ylid-analogen Zwischenstufe **5** als dem

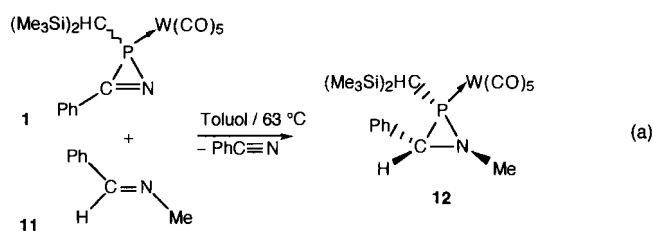


Schema 3. Vorschlag zum Reaktionsverlauf der Dreiring- und Fünfringbildung der Komplexe **6** bzw. **8**.

gemeinsamen Vorläufer der Verbindungen **7** und **8**. Die Bildung der Zwischenstufe **5** kann durch eine Lewis-Säure/Lewis-Base-Reaktion des intermediär gebildeten elektrophilen Phosphandiyl-Wolframkomplexes **4** mit Benzophenon erklärt^[19] und der weitere Reaktionsverlauf mit zwei Wegen beschrieben werden (Schema 3). Weg 1 liefert durch einen 1,3-Ringschluß den Oxaphosphiran-Wolframkomplex **6**; hingegen ergibt ein 1,5-Ringschluß durch nucleophilen Angriff des Phosphoratoms am Alkylation-*ortho*-Phenylkohlenstoffatom von **5** die Zwischenverbindung **7** (Weg 2). Eine sich unmittelbar anschließende 1,3-H-Verschiebung führt unter Rearomatisierung zur Bildung des Benz[c]-1,2-oxaphospholan-Wolframkomplexes **8**. Diese Hypothese würde auch das beobachtete Produktverhältnis von ca. 1:1.7 erklären, wenn auch nicht die Abweichung vom Idealverhältnis von 1:2, da a priori jeder Phenylring des Benzophenons an einem Alkylation-System beteiligt sein kann.

Daß mit Acetophenon nicht der korrespondierende Oxaphosphiran- oder Benz[c]-1,2-oxaphospholan-Wolframkomplex, sondern **9** gebildet wird, könnte in einer schnellen Umlagerung einer zur Zwischenstufe **5** analogen Verbindung unter Wanderung eines Wasserstoffatoms der Methylgruppe zum Phosphor begründet sein (vgl. [20]).

Thermolysiert man den 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **1** in Toluol bei 63 °C in Gegenwart von (*E*)-*N*-Methyl(benzyliden)amin **11**, so erhält man den Azaphosphiridin-Wolframkomplex **12**, Benzonitril^[14] sowie in einem Anteil von ca. 5% ein Nebenprodukt, das sich nicht abtrennen ließ^[21] [Gl. (a)].



Auch für die Bildung von Komplex **12** erscheint die Annahme einer [1,2]-Addition des intermediär gebildeten terminalen Phosphandiyl-Wolframkomplexes **4** an die C-N-Doppelbindung von **11** plausibel, da z.B. fünfgliedrige Heterocyclen als Reaktionsprodukt eines Phosphanitril-Ylids nicht beobachtet wurden (vgl. [8]). Die Konstitution des Azaphosphiridin-Wolframkomplexes **12** ergibt sich eindeutig aus den NMR-spektroskopischen Befunden (Tabelle 1) und den massenspektrometrischen Daten.^[22] Im Vergleich zu nicht komplexierten Azaphosphiridinen^[23] ist das ^{31}P -Resonanzsignal ($\delta = -37.3$, $^1J(^{31}\text{P}, ^{183}\text{W}) = 269.1$ Hz) tieffeldverschoben ($\Delta\delta \approx 30$ ppm). Dieser Effekt eines Metallkomplexfragmentes auf die Lage des ^{31}P -Resonanzsignals von Phosphoratom in dreigliedrigen Heterocyclen ist bereits an anderen, verwandten Verbindungsklassen beobachtet worden.^[24] Da die Lage der Substituenten an den Ringatomen in **12** aus den Spektren nicht eindeutig zu ermitteln war und bislang keine Strukturdaten des Azaphosphiridin-Rings im Festkörper bekannt sind, waren wir an einer Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **12** besonders interessiert. Das Ergebnis^[25] (Abb. 3) unterstreicht die strukturelle Verwandtschaft von **12** zum bereits von uns beschriebenen Oxaphosphiran-Wolframkomplex **10**.^[8] Der formale Austausch des Sauerstoffatoms gegen ein *N*-Methylfragment führt zu einer Zunahme der Abstände der Dreiringatome bei einer gleichzeitigen Annäherung der einzelnen Beträge (siehe Abb. 3). Auffällig – und konsequent im Sinne einer Minimierung der sterischen Spannung – ist die deutliche Zunahme des Ringaußenwinkels

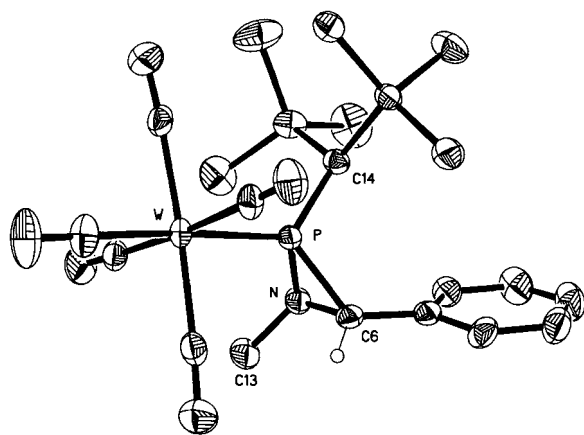


Abb. 3. Struktur von **12** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. H-Atome außer H6 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: W-P 249.64(10), P-C14 180.8(4), P-C6 183.5(4), C6-N 147.8(5), P-N 172.8(3); W-P-C14 126.06(12), W-P-C6 108.7(2), W-P-N 123.04(11), C6-P-C14 121.31(12), C6-P-N 48.9(2), P-C6-N 61.8(2), P-N-C6 69.3(2).

W-P-C14 mit 126.06(12)° gegenüber 121.4(2)° in **10**^[8] bei nahezu gleichem Ringinnenwinkel C6-P-N und C6-P-O von 48.9(2)° bzw. 50.3(3)°.^[8] Von besonderem Interesse ist die Anordnung der Ringsubstituenten. Ob diese Stereochemie auf eine konzertierte [2 + 1]-Cycloaddition des *E*-Isomers **11** mit dem Phosphandiyl-Wolframkomplex **4** oder auf eine zweistufige Reaktion des *Z*-Isomers von **11** mit **4** im Sinne des in Schema 3 diskutierten Verlaufs hinweist, wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Experimentelles

6 und **8**: Eine Lösung von 1.36 g (2 mmol) **1** in 12 mL Toluol wird unter Stickstoff bei Raumtemperatur mit 4.91 g (27 mmol) Benzophenon **2** versetzt und 43 h bei 45 °C gerührt (³¹P-NMR-Kontrolle). Die gelbe Reaktionsmischung wird unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingedunstet, in Pentan aufgenommen, überschüssiges Benzophenon bei –60 °C auskristallisiert und abfiltriert. Die entstandenen Produkte werden durch zweimalige Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt (–20 °C, 1. Hexan/Et₂O (97.5:2.5) und 2. Hexan/Toluol (8:2)). Die Eluate werden unter vermindertem Druck auf ungefähr 5 mL eingedunstet und auf –30 °C gekühlt. Die so erhaltenen Feststoffe (**6**, **8**) wäscht man mit wenig Pentan und befreit sie im Vakuum (ca. 10^{–3} mbar) von Lösungsmittelresten. Kristallisation aus Pentan bei +6 °C liefert gelbe Kristalle von **8** – **6**: farbloses Pulver, Ausbeute: 0.05 g (0.07 mmol; 4%), Schmp. 113 °C (Zers.); **8**: hellgelbes Pulver, Ausbeute: 0.58 g (0.8 mmol; 42%), Schmp. 136 °C (Zers.).

9: Man versetzt 0.62 g (1 mmol) **1** in 5 mL Toluol mit 3 g (25 mmol) Acetophenon und rührt den Ansatz 21 h bei 45 °C. Die gelbe Reaktionslösung wird unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingedunstet und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (–15 °C, Hexan/Ether) aufgetrennt. Nach Einengen des Eluats erhält man **9** als gelbes Pulver. Kristallisation aus Pentan bei +6 °C liefert gelbe Kristalle von **9**, Ausbeute: 0.43 g (0.68 mmol; 68%), Schmp. 74 °C (Zers.).

12: Man löst 0.62 g (1 mmol) **1** in 3 mL Toluol, versetzt die Lösung mit 2.7 mL (24 mmol) (*E*)-*N*-Methyl(benzyliden)amin **11**, rührt 8 h bei 63 °C und engt anschließend im Vakuum bis zur Trockene ein. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel aufgetrennt (–15 °C, Hexan/Et₂O). Nach dem Einengen des Eluats verbleibt ein gelbes Öl, aus dem **12** als gelber Feststoff ausfällt. Durch Waschen mit wenig kaltem Pentan in der Kälte und Kristallisation aus Pentan bei –30 °C erhält man **12** in Form hellgelber Kristalle: Ausbeute: 0.16 g (0.26 mmol; 26%), Schmp. 136 °C (Zers.).

Eingegangen am 15. August 1996 [Z 9456]

Stichworte: Carbonylverbindungen • Cycloadditionen • Phosphor • Wolfram • Ylide

[1] P. de March, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4952.

[2] A. Padwa, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 22.

[3] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 572.

[4] R. Huisgen in *1,2-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Hrsg.: A. Padwa), Wiley, New York, **1984**, S. 1 ff.

[5] F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 275.

[6] E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 217.

[7] L. Weber, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1839.

[8] R. Streubel, A. Kusenberger, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2427.

[9] Erste Synthese eines Oxaphosphiran-Wolframkomplexes durch Epoxidierung eines Methylphosphan-Wolframkomplexes: S. Bauer, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1166.

[10] Nucleophile, terminale Phosphandiyl-Metallkomplexe reagieren mit Aldehyden unter Methylphosphan-Bildung: a) C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756; b) T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11914.

[11] P. Le Floch, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2407.

[12] Es liegt bislang nur ein Bericht über eine [1,4]-Addition von 1-Aza-1,3-dienen mit [PhPW(CO)₃] vor: J. M. Alcaraz, J. Svara, F. Mathey, *Nouv. J. Chim.* **1986**, *10*, 321.

[13] R. Streubel, L. Ernst, J. Jeske, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2113.

[14] IR-Bande der Reaktionslösung: $\tilde{\nu}_{\text{CN}} = 2229 \text{ cm}^{-1}$.

[15] Ausgewählte IR-spektroskopische und MS-Daten von **6**, **8**, **9**: **6**: MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W): m/z 696 [M^+]; **8**: IR (KBr, $\nu_{\text{C=O}}$ -Bereich): $\tilde{\nu} = 2070.5 \text{ m}$, 1947.4 vs, 1921.6 cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W): m/z 696 [M^+]; **9**: IR (KBr, $\nu_{\text{C=O}}$ -Bereich): $\tilde{\nu} = 2073.8 \text{ m}$, 1988.0 vs, 1953.7 vs, 1904.9 cm^{-1} und $\tilde{\nu} = 1625.6 \text{ m}$ ($\nu_{\text{C=C}}$); **9**: MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W): m/z 634 [M^+]; korrekte C,H-Elementaranalysen für **6**, **8**, **9**.

[16] Kristallstrukturanalyse von **6**: C₂₅H₂₀O₆PSi₂W, monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/*c*, $a = 1135.9(4) \text{ Å}$, $b = 1174.4(3) \text{ Å}$, $c = 2107.9(4) \text{ Å}$, $\beta = 100.87(2)^\circ$, $V = 2.7615(12) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.675 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda = 0.71073 \text{ pm}$, $T = 173 \text{ K}$. Der Kristall (0.44 × 0.44 × 0.38 mm) wurde in einem Perfluoropolyether bei –100 °C auf einem Siemens-R3-Diffraktometer montiert. Die Intensitäten wurden nach der ω -Methode im 2 θ -Bereich 5 bis 60° gesammelt. Von insgesamt 8860 Reflexen waren 8026 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0169$). Nach einer semiempirischen Absorptionskorrektur (ψ -scans) wurde die Struktur mit Hilfe der Schweratommethode gelöst und mit voller Matrix und dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert (SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Die Wasserstoffpositionen wurden nach dem Riding-Modell mit frei drehbaren Methylgruppen um ihre lokalen dreizähligen Achsen verfeinert. Endgültiger Gütefaktor $wR2 = 0.0692$, basierend auf F^2 für alle Daten, konventioneller $R(F)$ -Wert $R1 = 0.0309$, 322 Parameter und 165 Restraints; max. $\Delta\rho$ 1229 enm^{-3} [25].

[17] Kristallstrukturanalyse von **9**: C₂₀H₂₇O₆PSi₂W, monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/*n*: $a = 1088.3(2) \text{ Å}$, $b = 1264.4(2) \text{ Å}$, $c = 1928.5(2) \text{ Å}$, $\beta = 102.807(8)^\circ$, $V = 2.5878(7) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.628 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda = 0.71073 \text{ pm}$, $T = 173 \text{ K}$. Messung entsprechend [16]: Kristallgröße 0.64 × 0.48 × 0.32 mm, 2 θ -Bereich 6 bis 50°, 7188 gesammelte Reflexe, davon 4540 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0200$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, Strukturverfeinerung siehe [16], Phosphorwasserstoffatom H1 wurde frei verfeinert, $wR2 = 0.0458$, $R1 = 0.0235$, 281 Parameter und neun Restraints; max. $\Delta\rho$ 1074 enm^{-3} [25].

[18] a) R. H. Fogh, S. Larsen, O. Dahl, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *42*, 1635; b) P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, A. G. Orpen, *Organometallics* **1990**, *9*, 2179; c) T. Kawashima, K. Kato, R. Okazaki, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 869.

[19] [PhPW(CO)₃] reagiert mit Benzophenon in einer intermolekularen Folge-reaktion unter Bildung einer sechsgliedrigen Ringverbindung: Y. Inubushi, N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

[20] [PhPW(CO)₃] reagiert mit α -C-H-aciden Ketonen bei 120 °C unter Bildung ähnlicher Insertionsprodukte. F. Mathey et al. diskutieren hierfür eine vorgelagerte [2 + 1]-Cycloaddition der C-C-Doppelbindung des Enols mit dem Phosphandiyl-Komplex gefolgt von einer ringöffnenden Umlagerung: Y. Inubushi, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Chem. Commun.* **1996**, 1903.

[21] Das Nebenprodukt ($\delta^{31}\text{P} = -15.4$) konnte weder durch Chromatographie noch durch Kristallisation von Verbindung **12** vollständig abgetrennt werden. Da dies jedoch keinen Einfluß auf die elementaranalytischen Daten von **12** hatte, könnte es sich bei dem Nebenprodukt um ein Stereoisomer von **12** handeln.

[22] Ausgewählte MS-Daten von **12**: MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W): m/z 633 [M^+]; korrekte C,H-Elementaranalyse; siehe Anmerkung in [21].

[23] E. Niecke, A. Seyer, D.-A. Wildbrecht, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 687; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 675.

[24] a) F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 997; b) A. M. Caminade, J. P. Majoral, R. Mathieu, *ibid.* **1991**, *91*, 575.

[25] Kristallstrukturanalyse von **12**: $C_{20}H_{28}NO_3PSi_2W$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 929.81(12)$, $b = 984.9(2)$, $c = 1563.8(2)$ pm, $\alpha = 72.454(10)$, $\beta = 75.738(8)$, $\gamma = 76.715(10)^\circ$, $V = 1.3046(3)$ nm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.613$ Mg m⁻³, $\lambda = 0.71073$ pm, $T = 173$ K. Messung entsprechend [16]: Kristallgröße $0.68 \times 0.56 \times 0.42$ mm, 20-Bereich 6 bis 50°, 4826 gesammelte Reflexe, davon 4538 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0120$), Strukturlösung entsprechend [17], Strukturverfeinerung siehe [16]. Das an C6 gebundene Wasserstoffatom H6 wurde frei verfeinert; $wR2 = 0.0626$, $R1 = 0.0249$, 283 Parameter; max. $\Delta\rho$ 1265 e nm⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-141“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

Synthese und Struktur der ersten Si-Al-NH-Käfigverbindung aus einem stabilen Triaminosilan und Trimethylaluminium**

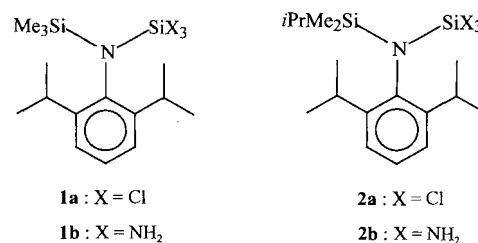
Carsten Rennekamp, Alexander Gouzyr, Andreas Klemp, Herbert W. Roesky,*
Christiane Brönneke, Jörg Kärcher und Regine Herbst-Irmer

Professor Oskar Glemser zum 85. Geburtstag gewidmet

Alumosilicate dienen in der Industrie bei vielen Prozessen als wichtige Katalysatoren,^[1–3] und Al-Si-Oxonitride sind als keramische Materialien seit den siebziger Jahren bekannt.^[4] So lag es nahe, aus stabilen Triaminosilanen Modellverbindungen für eine stickstoffanalogue Alumosilicatechemie aufzubauen, die mit neuen Eigenschaften aufwarten sollten. Verbindungen dieser Art sind bisher nicht bekannt.

Über Umsetzungen von stabilen Silantriole des Typs $RSi(OH)_3$ zu anorganischen Käfigmolekülen wurde bereits häufiger berichtet. So konnte aus $RSi(OH)_3$ ($R = iPr_2C_6H_3NSiMe_3$) und $Ti(OiPr)_4$ ein Titansilasesquioxan erhalten werden, das als Modellverbindung für titandotierte Zeolithe anzusehen ist.^[5] Ein anderes Beispiel ist die Reaktion mit Diisobutylaluminiumhydrid zu einer löslichen Zeolithvorstufe.^[6] Die Umsetzung von $RSi(OH)_3$ ($R = iPr_2C_6H_3NSiMe_3$) mit Me_3Al führt zu einem entsprechenden Cuban.^[7] 1993 berichteten Power et al. über die Synthese des ersten monomeren Triaminosilans, 2,4,6- $Ph_3C_6H_2Si(NH_2)_3$, durch Ammonolyse des entsprechenden Trichlorsilans.^[8] Analog dazu konnten aus den Vorstufen der angesprochenen Silantriole, den Trichlorsilanen des Typs $RSiCl_3$ ($R = iPr_2C_6H_3NSiMe_3$ (**1a**), 2,4,6- $tBu_3C_6H_2O$), ebenfalls stabile Triaminosilane synthetisiert werden.^[9] Unser vorrangiges Ziel waren Umsetzungen der Triaminosilane $RSi(NH_2)_3$ mit einfachen Aluminiumorganen zu Si-Al-NH-Käfigverbindungen.

Me_3Al reagiert mit $RSi(NH_2)_3$ ($R = iPr_2C_6H_3NSiMe_3$) **1b** zu einem nahezu in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen und somit schwer zu charakterisierenden Produkt. Durch Ersetzen einer Methylgruppe im Trimethylsilylrest durch eine Isopropylgruppe sollte die Löslichkeit dieses Produkts erhöht werden. Dazu wurde das Trichlorsilan **2a** herge-



stellt und durch Ammonolyse zum Triamin **2b** umgesetzt. Einkristalle von **2b** erhält man aus Pentan/Hexan. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle von **2b**^[13] und ein über die zweizählige Achse fehlgeordnetes Pentanmolekül (Abb. 1). Die Bindungslängen und -winkel der beiden unabhän-

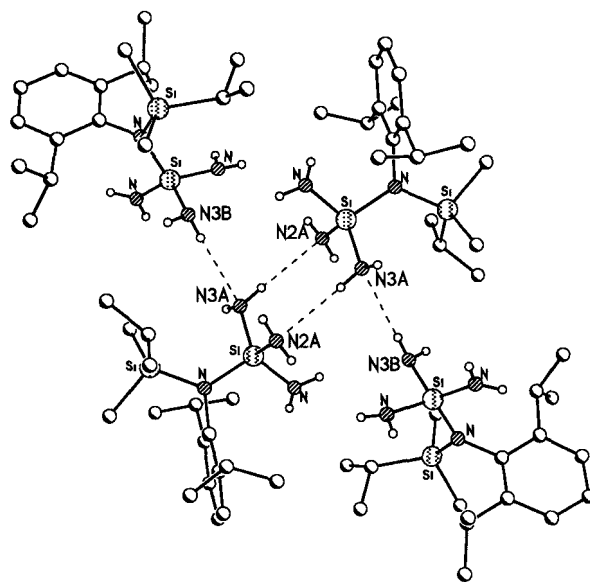
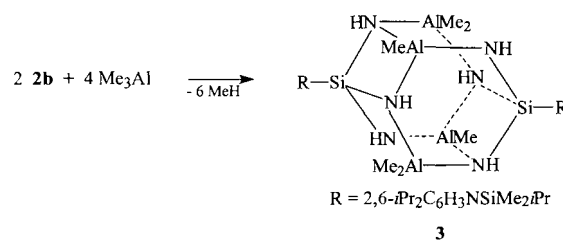


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall.

gigen Moleküle unterscheiden sich nur unwesentlich. Durch Wasserstoffbrückenbindungen (N3B–N3A 336.4, N3A–N2A 329.2 pm) sind diese beiden Moleküle untereinander und mit zwei weiteren symmetrieverwandten Molekülen verknüpft, so daß nicht wie bei **1b** Dimere, sondern Tetramere vorliegen.

Die Umsetzung von **2b** mit Me_3Al führt zu **3**. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus



[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. C. Rennekamp, Dipl.-Chem. A. Gouzyr, Dipl.-Chem. A. Klemp, C. Brönneke, Dipl.-Chem. J. Kärcher, Dr. R. Herbst-Irmer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39-3373
E-mail: hroesky@gwdg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Hoechst AG und der Witco GmbH sowie vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert.

THF/Hexan erhalten. Die Molekülstruktur von **3** im Kristall ist punktsymmetrisch (Abb. 2).^[14] Das zentrale Käfiggerüst besteht aus zwei in Bootkonformation vorliegenden sechsgliedrigen Al_2N_3Si -Ring, die durch zwei Al-N- und zwei Si-N-Bindungen miteinander verknüpft sind. Die Aluminiumatome sind