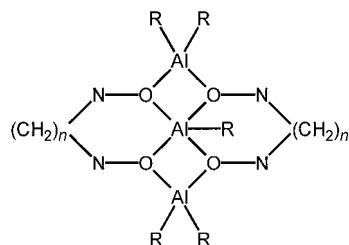


Der hoch flexible Bis(hydroxylamin)-Ligand $[\text{ON}(\text{Me})_2\text{CH}_2]^{2-}$ und sein unterschiedliches Verhalten in der Chemie des Aluminiums und Galliums**

Christian Lustig und Norbert W. Mitzel*

Die koordinative Flexibilität von Diolatsubstituenten könnte deutlich erhöht werden, wenn sie weitere Donoratome enthielten und zwar bevorzugt in räumlicher Nähe zu den primären Bindungsstellen. Solche Systeme sind als Anionen der OH-funktionellen Bis(hydroxylamine) zugänglich, d.h. als Diolate, die zusätzliche N-Heteroatome in geminaler Position relativ zum Metall, an das sie gebunden sind, enthalten.

Solche flexiblere Diolatliganden sollten vielfältige Anwendungen haben, weil Diolate und andere difunktionelle Liganden, besonders solche des salen-Typs, derzeit in vielen Formen in der Organoaluminiumchemie eingesetzt werden.^[1] Das Interesse an diesem Arbeitsgebiet richtet sich dabei vor allem auf die Präparation von Dimetallkomplexen^[2] und von Aluminium-Kationen, welche extrem starke Lewis-Säuren sind und Reaktionen wie z.B. die Oxiran-Polymerisation katalysieren können,^[3] wo andere Lewis-Säuren gewöhnlich versagen. In grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiet der Aluminiumalkoxide wurden in den letzten Jahren einige dreikernige Diolatkomplexe beschrieben, die in Schema 1 gezeigt sind.^[4]



Schema 1. Typische Struktur von dreikernigen Diolatkomplexen des Aluminiums (analog Gallium), wie sie durch Umsetzung von AlR_3 mit Diolen erhalten werden. R = Alkyl, Halogen, H.

Wir stellen hier die Chemie eines bisher wenig beachteten tetrafunktionellen Ligandsystems $[\text{ON}(\text{Me})_2\text{CH}_2]^{2-}$ in Organoaluminium- und -galliumverbindungen vor. Dieser Ligand wurde bis heute lediglich in der Koordinationschemie des Nichtmetalls Bor eingesetzt,^[5] aber kein einziger Metallkomplex ist von ihm beschrieben worden. Das Bis(hydroxylamin) $[\text{HON}(\text{Me})_2\text{CH}_2]$ ist in hohen Ausbeuten über eine Kondensationsreaktion zugänglich, in der *N*-Methylhydroxyl-

amin-Hydrochlorid und Formaldehyd unter Zuhilfenahme von Kaliumcarbonat umgesetzt werden.^[6]

$[\text{HON}(\text{Me})_2\text{CH}_2]$ kann mit *n*-Butyllithium in unpolaren Lösungsmitteln deprotoniert werden. Die so erhaltenen Suspensionen von $[\text{LiON}(\text{Me})_2\text{CH}_2]$ reagieren mit Dimethylaluminium- und galliumchlorid zu den Heteronorbornan-Systemen $[\text{Me}_2\text{MON}(\text{Me})_2\text{CH}_2]$ (M = Al(**1**), Ga(**2**)), wobei vier chemische Bindungen gleichzeitig in einer einstufigen Reaktion geknüpft werden, darunter auch zwei dative. Diese Reaktion ist vollkommen selektiv im Falle der Bildung von **2**. Mit Dimethylaluminiumchlorid entsteht hingegen entweder **1** oder die Verbindung **3**, wobei geringe Änderungen in den Reaktionsbedingungen für eine der Alternativen den Ausschlag geben, die dann vollkommen selektiv entsteht. Verschiedene Versuche ergaben, dass Verbindung **3** öfter gebildet wird als **1**. Wir konnten jedoch bisher keine Reaktionsbedingungen finden, unter denen das Resultat verlässlich vorhersagbar wäre.

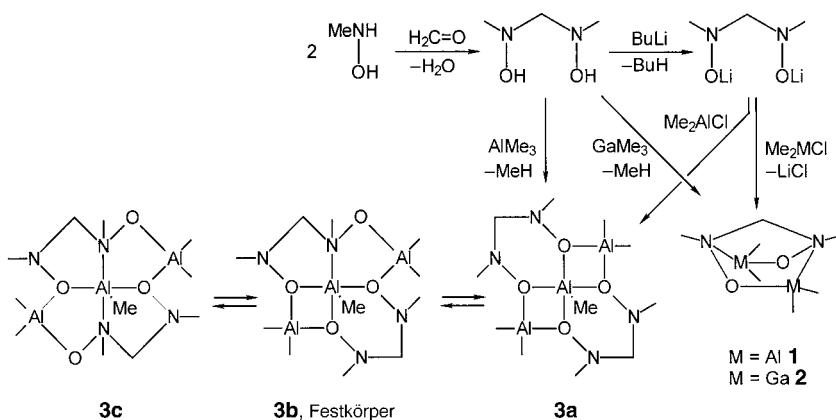
Die Heteronorbornane **1** und **2** ähneln unseren vor kurzem vorgestellten Verbindungen mit dem isoelektronischen Ligandsystem $[\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})_2\text{CH}_2]$, das ebenfalls zu Heteronorbornankäfigen $[\text{Me}_2\text{MCH}_2\text{N}(\text{Me})_2\text{CH}_2]$ führt.^[7] Die einzige bisher beschriebene Organoaluminium-Hydroxylamin-Verbindung ist das trimere $[\text{Me}_2\text{AlONMe}_2]_3$ mit seinen interessanten intramolekularen Al…N-Kontakten, welche zu den Al-Koordinationszahlen 4, 5 und 6 im gleichen Molekül führen.^[8]

Unsere Bemühungen, einen einfacheren präparativen Zugang zu den Verbindungen $[\text{Me}_2\text{MON}(\text{Me})_2\text{CH}_2]$ zu finden, mündeten in Versuche zur Umsetzung des OH-funktionellen Bis(hydroxylamins) $[\text{HON}(\text{Me})_2\text{CH}_2]$ mit Trimethylaluminium und -gallium. Im Falle des Trimethylgalliums entstand dabei selektiv ein Produkt, welches sich als identisch mit **2** herausstellte. Hierin unterscheidet sich die Reaktion von der von Trimethylgallium mit Diolen, die üblicherweise zu Verbindungen führt, welche analog den dreikernigen, in Schema 1 beschriebenen Aluminiumverbindungen sind.^[2] Offensichtlich führt die Anwesenheit der Stickstoffatome in geminaler Position zum Galliumatom zu dieser unterschiedlichen Reaktionsweise. Die entsprechende Reaktion mit Trimethylaluminium lieferte farblose Kristalle von **3a**, das vier- und fünffach koordinierte Aluminiumzentren enthält (Schema 2), wie an den beiden Signalen im ^{27}Al -NMR-Spektrum abzulesen war. Die Ergebnisse zweier Einkristall-Röntgenstrukturanalysen verdeutlichen noch einmal die unterschiedlichen Reaktionsmodi des Bis(hydroxylamins) mit den beiden Erdmetallorganiken. Es sollte betont werden, dass beide Reaktionen nicht von einem stöchiometrischen Einsatz der Reagentien abhängen und Verbindung **2** auch bei Anwendung eines $[\text{HON}(\text{Me})_2\text{CH}_2:\text{GaMe}_3]$ -Verhältnisses von 2:3 entsteht, während **3** auch ausschließlich ausgehend von einer $[\text{HON}(\text{Me})_2\text{CH}_2:\text{AlMe}_3]$ -Mischung im Verhältnis 1:2 gebildet wird.

Das Galliumheteronorbornan **2** ist im Kristall zu endlosen Ketten aggregiert (Abbildung 1), die durch die Bildung von Ga_2O_2 -Vierringen, d.h. zwei Ga…O-Kontakten (2.332(4) und 2.348(4) Å), zustande kommen, welche erheblich länger sind als die Ga-O-Bindungen im Norbornanskelett (1.928(4) Å). Die Ga-N-Abstände entsprechen mit 2.256(5)

[*] Priv.-Doz. Dr. N. W. Mitzel, Dipl.-Chem. C. Lustig
Anorganisch-chemisches Institut
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-13147
E-mail: N.Mitzel@lrz.tum.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Leonhard-Lorenz-Stiftung unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Hubert Schmidbaur (Technische Universität München) für großzügige Förderung.



Schema 2. Reaktionen des Bis(hydroxylamins) $[HON(Me)]_2CH_2$ mit $AlMe_3$ und $GaMe_3$ sowie Reaktionen des dilithiierten Bis(hydroxylamins) $[LiON(Me)]_2CH_2$ mit Me_2GaCl und Me_2AlCl . Die zuletzt genannte Reaktion liefert unter verschiedenen Reaktionsbedingungen unterschiedliche Produkte. Weiterhin sind die Umwandlungen der Isomere **3a-c** ineinander gezeigt.

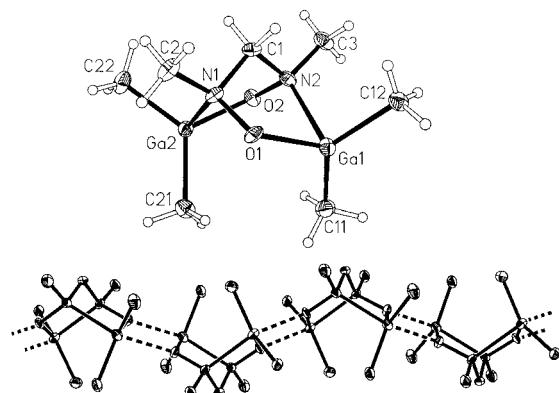


Abbildung 1. Struktur des Monomers **2** im Kristall (oben) und eine Darstellung, welche die Aggregation zu endlosen Ketten verdeutlicht (unten). Ausgewählte intramolekulare Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $Ga1-O1 1.929(4)$, $Ga1-N2 2.257(5)$, $Ga1-C11 1.940(6)$, $Ga1-C12 1.967(6)$, $O1-N1 1.433(6)$, $N1-C1 1.465(7)$, $N1-C2 1.450(7)$; $Ga1-O1-N1 115.1(3)$, $O1-Ga1-N2 79.2(2)$, $O1-N1-C1 105.5(4)$, $N1-C1-N2 105.0(4)$, $O1-Ga1-C11 115.5(2)$, $O1-Ga1-C12 116.8(2)$, $C11-Ga1-C12 126.8(3)$, $O1-N1-C2 108.1(4)$, $C1-N1-C2 110.1(5)$. Intermolekulare Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $Ga1-O1' 2.348(4)$, $Ga2-O2' 2.332(4)$; $Ga1-O1-Ga1' 111.4(2)$, $Ga2-O2-Ga2' 110.8(2)$, $O1-Ga1-O1' 68.6(2)$, $O2-Ga2-O2' 69.2(2)$.

und $2.257(5)$ \AA endocyclischen N-Ga-Donor-Acceptor-Bindungen, wobei diese länger sind als in $Me_3Ga-NMe_3$ ($Ga-N 2.09(3)$ \AA).^[9] Die NMR-Spektren von **2** sind konsistent mit der Interpretation monomerer Einheiten in Lösung und zeigen unterschiedliche Signale für die äquatorialen und axialen Methylgruppen an den Galliumatomen. Dieses Verhalten liegt unverändert in einem Temperaturbereich zwischen -90 und $+90^\circ\text{C}$ in $[D_8]\text{Toluol}$ vor und entspricht dem von Verbindung **1**, von der wir keine Kristallstrukturanalyse anfertigen konnten.

Wie bereits in Schema 2 angedeutet, unterscheidet sich die Struktur von **3** (Abbildung 2) von der des symmetrischen Isomers **3a** und wird richtig durch die Struktur **3b** beschrieben. Im Unterschied zu den 1,3-Propandiolen (Schema 1) bestehen die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **3** im Kristall aus einem Sechsring, einem Vierring und zwei fünfgliedrigen Ringen um das zentrale fünffach koordinierte Aluminiumatom. Dieses Atom weist somit eine $AlCO_3N$ -Konnektivität auf. Der Unterschied zwischen **3a** und **3b** besteht darin, dass das zentrale Al-Atom in **3b** an eines der vier Stickstoffatome gebunden ist (die in **3a** dreifach koordiniert waren) und im Vergleich zu **3a** eine Al-O-Bindung gebrochen wurde. Dies verdeutlicht, dass der Wechsel der Konnektivität des Al-Atoms mit den beiden direkt verknüpften Donorzentren der Grund für die enorme koordinative Flexibilität des Liganden

dinierte Aluminiumatom. Dieses Atom weist somit eine $AlCO_3N$ -Konnektivität auf. Der Unterschied zwischen **3a** und **3b** besteht darin, dass das zentrale Al-Atom in **3b** an eines der vier Stickstoffatome gebunden ist (die in **3a** dreifach koordiniert waren) und im Vergleich zu **3a** eine Al-O-Bindung gebrochen wurde. Dies verdeutlicht, dass der Wechsel der Konnektivität des Al-Atoms mit den beiden direkt verknüpften Donorzentren der Grund für die enorme koordinative Flexibilität des Liganden

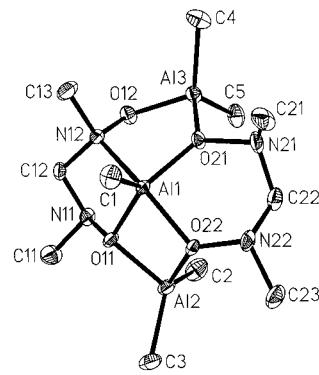


Abbildung 2. Struktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **3b** im Kristall. Das andere Molekül ist ein nahezu inversionsymmetrisches Abbild des hier gezeigten. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $Al1-C1 1.945(5)$, $Al1-O11 1.892(3)$, $Al1-O21 1.841(3)$, $Al1-O22 1.874(3)$, $Al1-N12 2.080(3)$, $Al2-O11 1.866(3)$, $Al2-O21 1.856(3)$, $Al3-O12 1.804(3)$, $Al3-O21 1.844(3)$; $C1-Al1-O11 117.6(2)$, $C1-Al1-O21 114.2(2)$, $C1-Al1-O22 108.0(2)$, $C1-Al1-N12 104.1(2)$, $O11-Al1-N12 86.1(1)$, $N12-Al1-O21 84.2(1)$, $O22-Al1-O22 90.7(1)$, $O22-Al1-O11 76.0(1)$, $O11-Al2-O22 77.1(1)$, $O12-Al2-O21 91.2(1)$.

$[ON(Me)]_2CH_2^{2-}$ ist, der sich in dieser Eigenschaft markant von den 1,3-Propandiolen und anderen difunktionellen Liganden abhebt, welche keine solchen bezüglich des Metallatoms geminalen Donorfunktionen aufweisen.

Den hier beschriebenen Befunden stand die Beobachtung gegenüber, dass in den NMR-Spektren (^1H , ^{13}C und ^{27}Al) der C_6D_6 -Lösung bei Raumtemperatur jeweils nur ein Satz von Signalen auftritt, der sich mit einer pseudo- C_{2v} -symmetrischen Struktur **3a** in Übereinstimmung bringen ließe (Rotationssymmetrie der zentralen Methylgruppe vorausgesetzt). Der scheinbare Widerspruch zwischen der Struktur in Lösung und der im Festkörper löst sich auf, wenn man dem außerordentlich dynamischen Verhalten von **3** Rechnung trägt. Dieses haben wir an einer Lösung in $[D_8]\text{Toluol}$ ^1H -NMR-spektroskopisch im Temperaturbereich zwischen -80 und $+20^\circ\text{C}$ untersucht (Abbildung 3). Bei -80°C treten fünf Signale für die Al-gebundenen Methylgruppen auf und vier für die N-gebundenen, was darauf hindeutet, dass bei dieser Temperatur das Isomer **3b** als einzige Spezies in Lösung vorliegen muss. Beim Erwärmen der Lösung auf $+20^\circ\text{C}$ vereinfacht sich das Spektrum, d. h., nur noch drei Signale für die Methylgruppen an den Al-Atomen und ein einziges, breites für die N-gebundenen CH_3 -Gruppen treten auf. Dies könnte zwar als Hinweis auf das Vorliegen des Isomers **3a** gedeutet werden, muss jedoch mit einem schnellen Austausch

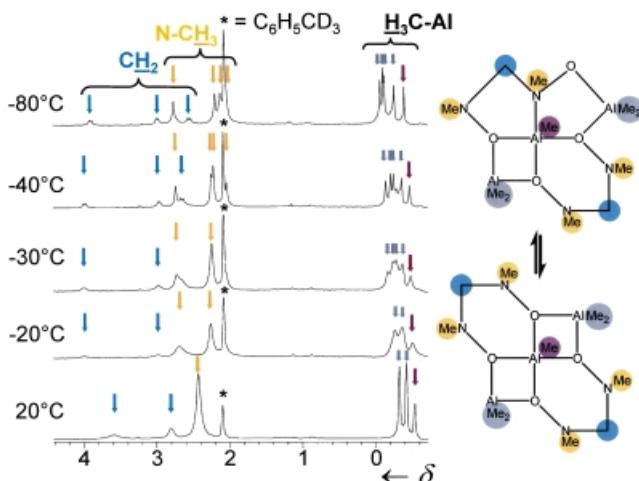


Abbildung 3: ^1H -NMR-Spektren einer $[\text{D}_8]$ Toluollösung von **3** bei Temperaturen zwischen -80 und $+20^\circ\text{C}$.

zwischen den Isomeren **3b** und **3a** erklärt werden, was bedeutet, dass das zentrale Al-Atom im zeitlichen Mittel mit allen acht Donoratomen des $\text{C}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Al}_2$ -Makrocyclus wechselt.

Die relativen Energien der drei Isomere wurden auf dem B3LYP/6-31G(d)-Theorieniveau berechnet. Dabei wird **3b** als Grundzustand bestätigt, jedoch ist **3a** um nur 4.5 kJ mol^{-1} energiereicher (jeweils auf das Konformer mit der geringsten Energie bezogen). Für eine dritte Alternative, das Isomer **3c** (Schema 1), wird eine um 94 kJ mol^{-1} höhere Energie als für **3b** erhalten, was erklärt, dass es in Lösung nicht nachzuweisen war.

All das führt uns die enorme Flexibilität des Liganden $[\text{ON}(\text{Me})_2\text{CH}_2]^{2-}$ klar vor Augen, welche es ermöglicht, unterschiedliche Koordinationsmodi des fünffach koordinierten Al-Atoms in **3** zu verwirklichen und zu stabilisieren. Die Isomere **3a** und **3b** weisen nahezu die gleiche Energie auf, was mit dazu beiträgt, die Leichtigkeit zu erklären, mit der die beiden ineinander umwandelbar sind. Wahrscheinlich sind es auch nur geringe Energiedifferenzen, die für die Unterschiede in der Reaktivität von $[\text{HON}(\text{Me})_2\text{CH}_2]$ gegenüber AlMe_3 und GaMe_3 verantwortlich zeichnen. Vom Liganden $[\text{ON}(\text{Me})_2\text{CH}_2]^{2-}$ sollte man deshalb erwarten können, dass er eine wertvolle Bereicherung und Erweiterung der Diolat-Chemie darstellt, da er sich den koordinativen Bedürfnissen von Metallatomen anpassen kann und diese dadurch stabilisiert, möglicherweise sogar während einer Reaktion, an der diese Metallatome beteiligt sind.

Experimentelles

1: Dimethylaluminiumchlorid (12.0 mL, 1.0 M Lösung in Hexan, 12 mmol) wurde langsam zu einer Suspension des dilithiierten Bis(hydroxylamins) in Diethylether bei 0°C getropft (hergestellt durch Deprotonierung des freien Bis(hydroxylamins) (0.64 g, 6.0 mmol) mit 7.5 mL $n\text{BuLi}$ (1.6 M Lösung in Hexan)). Nach ca. 14 h Röhren bei Raumtemperatur wurde das entstandene Lithiumchlorid abfiltriert. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein farbloser Festkörper (**1**) zurückblieb. Ausbeute: 0.52 g (40%); Schmp. 127°C ; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.67$ (s, 6H; AlCH_3), -0.34 (s, 6H; AlCH_3), 1.82 (s, 6H; NCH_3), 2.16 (s, 2H; NCH_2N); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -10.5$ (s; AlCH_3), -9.0 (s; AlCH_3), 45.8 (s; NCH_3), 81.2 (s; NCH_2N); ^{27}Al -NMR (C_6D_6): $\delta = 177.5$; korrekte

Elementaranalyse für $\text{C}_7\text{H}_{20}\text{Al}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Die Ga-Verbindung **2** kann analog ausgehend von Dimethylgalliumchlorid hergestellt werden.

2: Das Bis(hydroxylamin) $[\text{HON}(\text{Me})_2\text{CH}_2$ (0.53 g, 5 mmol) wurde in 40 mL Toluol gelöst und auf 0°C gekühlt. Dazu wurde sehr langsam eine Lösung von Trimethylgallium (1.15 g, 10 mmol) in Diethylether (15 mL) getropft. Ein weißer Feststoff fiel während der Reaktion aus. Nach ca. 14 h Röhren wurde filtriert und das Filtrat auf -40°C gekühlt, wobei sich Kristalle von **2** bildeten. Sowohl das Präzipitat als auch das kristalline Material sind analytisch reines Produkt. Ausbeute: 1.32 g (87%); Schmp. 158°C (Zersetzung); Sublimationspunkt: 73°C (0.1 mbar); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.32$ (s, 6H; GaCH_3), 0.17 (s, 6H; GaCH_3), 2.25 (s, 6H; NCH_3), 2.63 (s, 2H; NCH_2N); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -72$ (s; GaCH_3), -4.1 (s; GaCH_3), 43.1 (s; NCH_3), 84.1 (s; NCH_2N); MS (CI): m/z (%): 304 (14) [M^+], 289 (23) [$\text{M}^+ - \text{Me}$]; korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_7\text{H}_{20}\text{Ga}_2\text{N}_2\text{O}_2$.

3: Das Bis(hydroxylamin) $[\text{HON}(\text{Me})_2\text{CH}_2$ (0.53 g, 5 mmol) wurde in 30 mL Diethylether gelöst und auf 0°C gekühlt. Eine Lösung von Trimethylaluminium (10 mL, 1.0 M in Hexan, 10 mmol) wurde langsam zugetropft. Nach der Zugabe ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kommen, sie wurde ca. 14 h gerührt, filtriert und das Filtrat auf die Hälfte des Volumens eingeengt. Aus der Lösung schieden sich im Verlauf einer Woche bei -78°C farblose Kristalle von **3** ab. Ausbeute: 0.78 g (43%); Schmp. 94°C ; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.53$ (s, 3H; AlCH_3), -0.45 (s, 6H; $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$), -0.35 (s, 6H; $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$), 2.48 (s, 12H; NCH_3), 2.93 (s, br., 2H; NCH_2N), 3.70 (s, br., 2H; NCH_2N); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -11.1$ (s; AlCH_3), -8.8 (s; AlCH_3), -8.5 (s; AlCH_3), 46.1 (s; NCH_3), 83.7 (s; NCH_2N); ^{27}Al -NMR (C_6D_6): $\delta = 75$ (s, $\nu_{1/2} = 2700$ Hz; AlCH_3), 149 (s, $\nu_{1/2} = 7500$ Hz; $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$); MS (CI): m/z (%): 364 (91) [M^+], 349 (23) [$\text{M}^+ - \text{Me}$]; korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{11}\text{H}_{31}\text{Al}_3\text{N}_4\text{O}_4$.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen: Die Datensätze von **2** [3] wurden auf einem Nonius Turbo-CAD4- [Nonius-DIP-2020] Diffraktometer bei $123(2)$ [$153(2)$] K mit Graphitmonochromator und MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$) gesammelt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren mit dem Programm SHELXS-97 gegen F^2 verfeinert.^[10] **2** ($\text{C}_7\text{H}_{20}\text{Ga}_2\text{N}_2\text{O}_2$): $M_r = 303.69$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 7.388(2)$, $b = 10.040(4)$, $c = 16.161(4)\text{ \AA}$, $\beta = 93.69(2)^\circ$, $V = 1196.3(6)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.686\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 616$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 4.479\text{ mm}^{-1}$. Insgesamt wurden 2619 Streuintensitäten im Bereich $4.8 = 2\theta = 54.0^\circ$ gemessen, von denen 2563 unabhängig waren ($R_{\text{int}} = 0.093$). R -Werte: $R_1 = 0.0605$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.1705$ (alle Daten); max./min. Restelektronendichte $1.23/-1.18\text{ e \AA}^{-3}$. **3** ($\text{C}_{11}\text{H}_{31}\text{Al}_3\text{N}_4\text{O}_4$): $M_r = 364.34$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.033(1)$, $b = 9.4842(2)$, $c = 25.5842(56)\text{ \AA}$, $\alpha = 88.4744(15)$, $\beta = 83.3769(12)$, $\gamma = 70.4065(15)^\circ$, $V = 2051.0(5)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.180\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 784$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.203\text{ mm}^{-1}$. Insgesamt wurden 98 955 Streuintensitäten im Bereich $5.2 = 2\theta = 54.6^\circ$ gemessen, von denen 4867 unabhängig waren ($R_{\text{int}} = 0.044$). Intensitätskorrekturen wurden mit dem Programm SCALEPACK^[11] vorgenommen. R -Werte: $R_1 = 0.0861$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.1839$ (alle Daten); max./min. Restelektronendichte $0.56/-0.36\text{ e \AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-166900 (**2**) und CCDC-166901 (**3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 23. Juli 2001 [Z17563]

- [1] D. A. Atwood, D. Rutherford, *Comments Inorg. Chem.* **1996**, *19*, 25–45.
- [2] C. N. McMahon, S. J. Obrey, A. Keys, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2151–2161.
- [3] D. A. Atwood, J. A. Jegier, D. Rutherford, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6779–6780.
- [4] S. Pasynkiewicz, W. Ziemkowska, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *423*, 1–4; S. Pasynkiewicz, W. Ziemkowska, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *437*, 99–110; W. Ziemkowska, S. Pasynkiewicz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *508*, 243–248; W. Uhl, R. Gerding, A. Vester, *J. Organomet.*

- Chem.* **1996**, *513*, 163–172; J. Lewinski, J. Zachara, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *560*, 89–94; W. Ziemkowska, S. Pasynkiewicz, T. Glowik, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 3–10; W. Ziemkowska, S. Pasynkiewicz, T. Skrok, *Main Group Chem.* **1998**, *21*, 105–111; W. Ziemkowska, S. Pasynkiewicz, R. Anulewicz-Ostrowska, *Main Group Chem.* **2000**, *23*, 169–177.
- [5] W. Kliegel, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *283*, 9–16; W. Kliegel, S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 515–520; W. Kliegel, G. Lubkowitz, S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 2022–2026.
- [6] G. Zinner, W. Kliegel, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2686–2688.
- [7] C. Lustig, N. W. Mitzel, *Chem. Commun.* **2000**, 1393–1394.
- [8] H. D. Hausen, G. Schmöger, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *153*, 271–279.
- [9] L. M. Golubinskaya, A. V. Golubinskii, V. S. Mastryukov, L. V. Vilkov, V. I. Bregadze, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, C4–C6.
- [10] SHELXTL, Siemens Analytical X-Ray Instrumentation Inc. Madison, WI, **1995**; Verfeinerung: SHELXL93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**.
- [11] Z. Otwinski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307–326.

Die Norbornadien-Quadricyclan-Valenzisomerisierung eines Tetraphosphhorderivats**

Mark J. M. Vlaar, Andreas W. Ehlers, Marius Schakel, Scott B. Clendenning, John F. Nixon, Martin Lutz, Anthony L. Spek und Koop Lammertsma*

Die photochemisch induzierte Valenzisomerisierung von Norbornadien in das energetisch höher liegende Quadricyclan^[1] ist ebenso wie die der analogen 7-Oxa- und 7-Azanorbornadiene^[2] wohlbekannt. Die entsprechenden 7-Phospha-Verbindungen **1** hingegen unterliegen einer UV-induzierten Umlagerung in die tricyclischen Verbindungen **3** [Gl. (1), R = Ph, Me; R' = CO₂Me; M = W, Cr], bei der wahrscheinlich die Quadricyclane **2** als Zwischenstufe auftreten, was jedoch bisher nicht eindeutig belegt werden konnte.^[3]

[*] Prof. Dr. K. Lammertsma, M. J. M. Vlaar, Dr. A. W. Ehlers, Dr. M. Schakel

Department of Organic and Inorganic Chemistry
Faculty of Sciences, Vrije Universiteit
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV, Amsterdam (Niederlande)

Fax: (+31) 20-444-7488

E-mail: lammert@chem.vu.nl

S. B. Clendenning, Prof. Dr. J. F. Nixon
The School of Chemistry, Physics and Environmental Science
University of Sussex

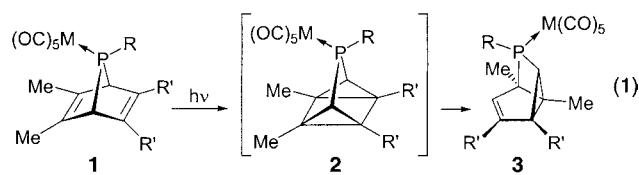
Brighton BN1 9QJ (Großbritannien)

Dr. M. Lutz, Dr. A. L. Spek
Bijvoet Center for Biomolecular Research
Crystal and Structural Chemistry

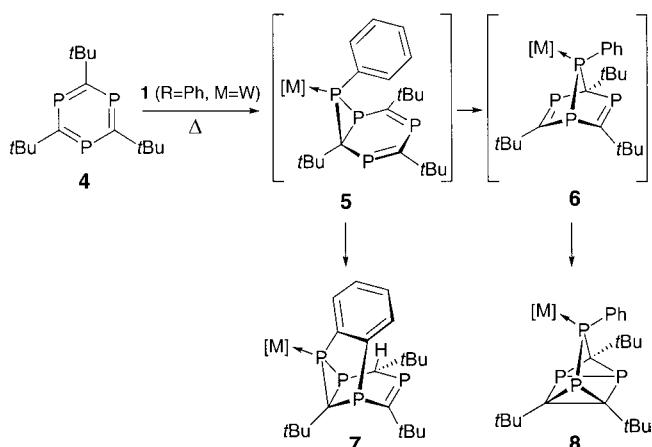
Utrecht University

Padualaan 8, NL-3584 CH, Utrecht (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde von der Niederländischen Organisation für wissenschaftliche Forschung (NWO/CW; A.L.S., M.L., K.L.), dem kanadischen NSERC (Stipendium für S.B.C.) und dem britischen EPSRC (Förderung der Phosphororganometallchemie an der Sussex University, J.F.N.) unterstützt. Dr. H. Zappe danken wir für die Aufnahme der hochauflösten Massenspektren und J. C. Slootweg für seinen Einsatz.



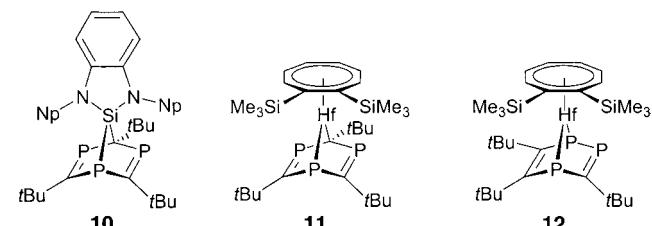
Kürzlich fanden wir, dass das Tetraphosphquaquadricyclan **8** zusammen mit der polycyclischen Verbindung **7** überraschend einfach gebildet wird (Schema 1), wenn man 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triphosphabenzol **4** mit dem kurzlebigen Phosphidenkomplex [PhPW(CO)₅] umsetzt,^[4, 5] der in situ durch thermische Zersetzung von **1** (R = Ph, M = W) erzeugt wird.



Schema 1. Synthese von **7** und **8**. [M] = W(CO)₅.

butyl-1,3,5-triphosphabenzol **4** mit dem kurzlebigen Phosphidenkomplex [PhPW(CO)₅] umsetzt,^[4, 5] der in situ durch thermische Zersetzung von **1** (R = Ph, M = W) erzeugt wird. Der Mechanismus der unerwarteten Bildung von **8** konnte noch nicht geklärt werden, aber eine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition der beiden P=C-Einheiten eines intermedien Tetraphosphnorbornadienkomplexes, des 1,4-Addukts **6**,^[6] scheint wahrscheinlich. Ein ähnlicher Prozess wurde für die Bildung der Quadricyclane **9**, R = Alkyl, angenommen, die Zwischenstufe vom Norbornadientyp konnte allerdings auch in diesem Fall nicht nachgewiesen werden.^[7]

Norbornadiene, die zwei oder mehr P-Atome enthalten, wurden zwar als Zwischenstufen diskutiert – hauptsächlich in Cyclooligomerisierungen von Phosphaalkinen[–],^[7, 8] aber bisher wurden nur ein Triphospha-7-silanorbornadien (**10**, Np = CH₂–tBu)^[9] und zwei Triphospha-7-hafnanorbornadien-Komplexe (**11** und **12**)^[10] isoliert. Während **10** bis 80 °C stabil



ist und nicht in das entsprechende Quadricyclan umlagert, wurde für die thermische Umlagerung von **11** in **12** eine Quadricyclan-Zwischenstufe postuliert.^[10a]