

- [138] P. Hildenbrand, G. Schröder, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2001.
- [139] P. K. Freeman, T. A. Hardy, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3939.
- [140] J. Rosenthal, S. Winstein, unveröffentlichte Resultate, zit. von P. Warner in [2b].
- [141] L. A. Paquette, H. C. Berk, C. R. Degenhardt, G. D. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4764 (1977).
- [142] Vgl. die allgemeinen Betrachtungen von M. J. Goldstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6193 (1971).
- [143] L. N. Domelsmith, K. N. Houk, C. R. Degenhardt, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [144] P. Radlick, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 345 (1963); K. Untch, *ibid.* 85, 345 (1963); W. R. Roth, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 671, 10 (1964).
- [145] R. B. Woodward, T. Fukunaga, R. C. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3162 (1964); I. T. Jacobson, *Acta Chem. Scand.* 21, 2235 (1967); C. Mercier, P. Soucy, W. Rosen, P. Deslongchamps, *Synth. Commun.* 3, 161 (1973); M. J. Wyratt, L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2433.
- [146] A. de Meijere, D. Kaufmann, O. Schallner, *Angew. Chem.* 83, 404 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 417 (1971).
- [147] W. R. Roth, W. P. Bang, P. Gobel, R. L. Sass, R. B. Turner, A. P. Yü, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3178 (1964).
- [148] J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2750 (1976).
- [149] P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53, 1425 (1970).
- [150] J. C. Bunzli, D. C. Frost, L. Weiler, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1159; P. Bischof, D. Bosse, R. Gleiter, M. J. Kukla, A. de Meijere, L. A. Paquette, *Chem. Ber.* 108, 1218 (1975).
- [151] E. D. Stevens, J. D. Kramer, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* 41, 2266 (1976).
- [152] E. Heilbronner, R. Gleiter, T. Hoshi, A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* 56, 1594 (1973).
- [153] R. W. Thies, M. Gasic, D. Whalen, J. B. Grutzner, M. Sakai, B. Johnson, W. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2262 (1972); R. W. Thies, M. Sakai, D. Whalen, S. Winstein, *ibid.* 94, 2270 (1972).
- [154] R. S. Boikess, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 343 (1963).
- [155] M. R. Detty, L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- [156] H. Prinzbach, V. Wessely, H. Fritz, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2765.
- [157] M. J. Goldstein, S. Natowsky, E. Heilbronner, V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* 56, 294 (1973); G. Bieri, E. Heilbronner, M. J. Goldstein, R. S. Leight, M. S. Lipton, *Tetrahedron Lett.* 1975, 581.
- [158] H. E. Simmons, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 5208 (1967); R. Hoffmann, A. Imamura, G. D. Zeiss, *ibid.* 89, 5215 (1967); A. Tajiri, T. Nakajima, *Tetrahedron* 27, 6089 (1971); M. F. Semmelhack, J. S. Foos, S. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7325 (1973); M. D. Gordon, T. Fukunaga, H. E. Simmons, *ibid.* 98, 8401 (1976).
- [159] J. A. Berson, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 8918 (1972).

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

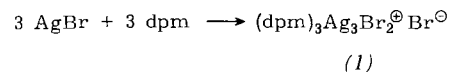
Synthese und Kristallstruktur eines Silberbromid-Methylenbis(diphenylphosphan)-Komplexes mit trigonalbipyramidaler Ag_3Br_2 -Zentraleinheit

Von Aref A. M. Aly, Dietmar Neugebauer, Olli Orama, Ulrich Schubert und Hubert Schmidbaur^[*]

Vor kurzem haben wir über einen 2:1-Komplex von Gold(I)-chlorid mit Methylenbis(diphenylphosphan) berichtet^[1]. Der

Ligand $\text{CH}_2(\text{PPh}_2)_2$ („dpm“) zeichnet sich wie auch 1,8-Naphthyridine^[2] und einige Phosphorylide^[3] dadurch aus, daß in seinen zweikernigen Koordinationsverbindungen die Metallatome in enger räumlicher Nachbarschaft gehalten werden, so daß ein Übergang zur echten Metall-Metall-Bindung besonders begünstigt wird^[4]. Bei dpm-Komplexen des Kupfers findet man aggregierte Verbände, deren Metallzentren die Vierfachkoordination anstreben^[5].

Im bisher noch nicht untersuchten System Silber(I)-halogenid/dpm haben wir jetzt entdeckt, daß speziell AgBr einen 1:1-Komplex (I) bildet, wobei formal drei Monomereinheiten unter Abdissoziation eines Br^- -Ions zu einem neuartigen Ag_3Br_2^+ -Strukturelement zusammentreten:



Das aus äquimolaren Mengen der Reaktanden bei 20°C in Toluol erhaltene Produkt kristallisiert aus CH_2Cl_2 /Pentan und zeigt in CH_2Cl_2 die Leitfähigkeit eines 1:1-Elektrolyten (bezogen auf das Trimer: $17.2 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ bei 20°C). Das ^1H -NMR-Spektrum weist neben dem Phenyl-Multiplett nur ein komplexes Signal der CH_2 -Gruppen auf, das die Strukturäquivalenz aller dpm-Einheiten andeutet. Das Ergebnis einer Röntgen-Strukturanalyse^[6] ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

Die Silberatome bilden in (I) ein nahezu gleichseitiges Dreieck, das durch zwei ungefähr äquidistante Bromatome zur trigonalen Bipyramide ergänzt wird. Die Kanten des Ag_3 -Dreiecks sind von dpm-Liganden einfach überbrückt, deren Phenylgruppen sterischer Behinderung durch Verdrehungen ausweichen. In dieser Anordnung haben die Silberatome die Koordinationszahl 4, doch weichen die Valenzwinkel etwas von der Tetraedergeometrie ab. Die beiden Bromatome des Ag_3Br_2 -Käfigs sind an je drei Silberatome gebunden (spitze trigonale Pyramiden mit kleinen AgBrAg -Winkeln), während

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, A. A. M. Aly (M.A.), D. Neugebauer, Dr. O. Orama [**], Dr. U. Schubert

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat.

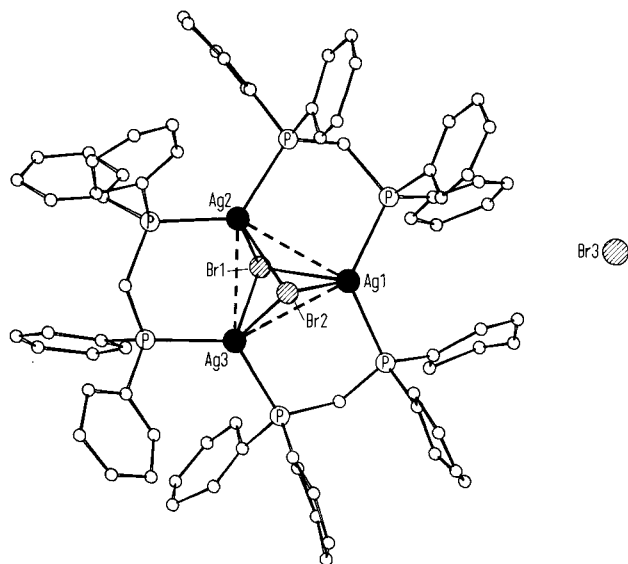
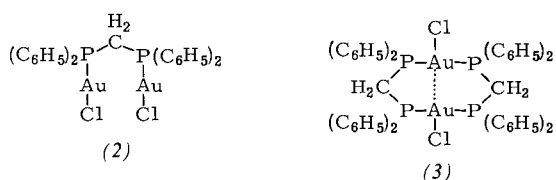


Abb. 1. Struktur des Komplexes (1) im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]:

Ag1—Ag2	336.2(3)	Ag1—Br1	294.2(4)
Ag2—Ag3	319.2(3)	Ag1—Br2	278.4(4)
Ag1—Ag3	335.6(3)	Ag2—Br1	280.8(4)
		Ag2—Br2	283.8(4)
Ag—P	242(1) bis 247(1)	Ag3—Br1	284.6(4)
		Ag3—Br2	279.0(4)
Ag1—Ag2—Ag3	61.5(1)	Ag1—Br1—Ag2	71.5(1)
Ag1—Ag3—Ag2	61.7(1)	Ag2—Br1—Ag3	68.7(1)
Ag2—Ag1—Ag3	56.7(1)	Ag1—Br1—Ag3	70.9(1)
		Ag1—Br2—Ag2	73.5(1)
		Ag2—Br2—Ag3	69.1(1)
		Ag1—Br2—Ag3	70.9(1)

das dritte Bromatom als isoliertes Br^- -Ion ohne direkte Kontakte zu beschreiben ist. Die Struktur enthält insgesamt sechs $\text{BrAg}_2\text{P}_2\text{C}$ -Sechsringe, die in Sessel- oder Wannenkonformation über das Ag_3Br_2 -Gerüst „kondensiert“ sind. Die Metall-Metall-Abstände sind mit 319–336 pm eben noch als nichtbindend anzusehen.



Der Au—Au-Abstand im Goldkomplex (2)^[1] beträgt zum Vergleich 335.1(2) pm, die zahlreichen analogen Kupferverbindungen^[5] zeigen Cu—Cu-Abstände von 2.546 bis 3.281 pm; das cyclische 1:1-Derivat (3) weist mit 296.2(1) pm den kürzesten Au—Au-Kontakt auf^[7].

Eingegangen am 23. November 1977 [Z 885 a]

CAS-Registry-Nummern:
(1): 65276-04-2.

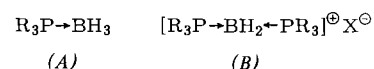
- [1] H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. Wagner, O. Orama, G. Huttner, Chem. Ber. 110, 1748 (1977).
[2] H. Schmidbaur, K. C. Dash, J. Am. Chem. Soc. 95, 4855 (1973); und unveröffentlichte Befunde.
[3] H. Schmidbaur, R. Franke, Inorg. Chim. Acta 13, 84 (1975); H. Schmidbaur, J. R. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank, G. Huttner, Chem. Ber. 110, 2236 (1977).
[4] H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. E. Wagner, D. F. van de Vondel, G. P. van der Kelen, Chem. Ber. 110, 2758 (1977); vgl. auch zit. Lit.
[5] G. Nardin, L. Randaccio, E. Zangrando, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 2566; zit. Lit.

- [6] 2978 Strukturdaten ($I \geq 3.1 \sigma$, Syntex P2₁/XTL, ω -Scan, $2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, $R_1 = 0.068$; orthorhombisch, Raumgruppe $\text{Pna}2_1$, $Z = 4$, $a = 1909.8(1)$, $b = 2146.8(2)$, $c = 1858.1(2) \text{ pm}$, $V = 7618 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$).
[7] H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, A. Frank, G. Huttner, Chem. Ber. 110, 2751 (1977).

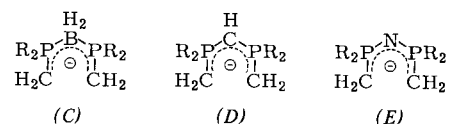
Das Boratobis(dimethylphosphoniomethylid)-Anion, ein neuartiges Ligandsystem für metallorganische Verbindungen

Von Hubert Schmidbaur, Gerhard Müller, Ulrich Schubert und Olli Orama^[*]

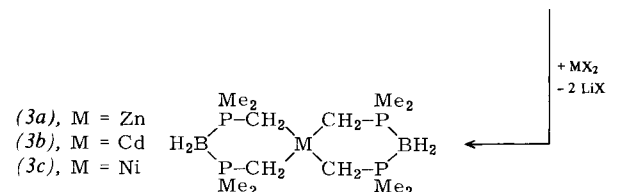
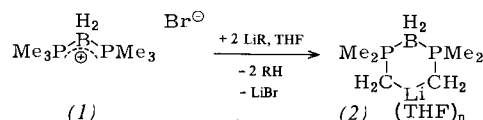
Phosphan-borane (A) sind ungeachtet ihrer besonderen Eigenschaften bisher kaum untersucht worden^[1]. Besonders ungewöhnlich erscheint die thermische und chemische Resistenz der Boratobis(trialkylphosphonium)-Salze (B), die unzerfällt wasserlöslich und sogar gegen Mineralsäuren sowie Laugen beständig sind^[2].



Es gelang uns jetzt, die Alkylgruppen dieser kationischen Spezies so zu funktionalisieren, daß die korrespondierenden Ylid-Anionen (C) als neuartige Liganden in Organometallverbindungen eingebaut werden können. Die Produkte schließen sich eng an die isoelektronischen Methanido- und Nitridobis(dialkylphosphoniomethylid)-Derivate [(D) bzw. (E)]^[3] an.



Das nach einem neuen Eintopfverfahren^[4] leicht zugängliche Boratobis(trimethylphosphonium)-bromid (1) reagiert in Tetrahydrofuran bei -25°C mit zwei Äquivalenten *tert*- oder *n*-Butyllithium rasch unter Alkanentwicklung zum Lithiumkomplex des Ylid-Anions (2), der NMR-spektroskopisch in Lösung nachweisbar ist. Weitere Umsetzung mit Metallhalogeniden führt in guten Ausbeuten zu den Chelatkomplexen (3).



Solche Metall-boratobis(dimethylphosphoniomethylide) (3) werden auch durch direkte Umsetzung von (1) mit Metallhydriden oder -alkylderivaten erhalten, z. B. nach

- [*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. G. Müller, Dr. U. Schubert, Dr. O. Orama [**]
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
[**] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat.