

mmol) [Ni(cod)₂] in 20 mL THF bereit wird, bei 0 °C zu einer Lösung von 346 mg (1 mmol) C₃Ph₃Br in 20 mL EtOH bilden sich sofort rote Kristalle von [(L-L)Ni(C₃Ph₃)Br].

[11] Erste Röntgen-Strukturuntersuchungen von [(dppp)Ni(C₃Ph₃)Br] zeigen, daß der Cyclopropenylring η³-koordiniert ist: C. Mealli, S. Midollini, unveröffentlicht.

Säurekatalysierte Isomerisierung des [2+1]-Cyclodimers eines Iminophosphans zum Diazadiphosphetidin**

Von Edgar Niecke*, Dietrich Gudat und Erhard Symalla

Die Abspaltung von Halogenwasserstoff oder Halogensilan aus Aminohalogenphosphanen führt zu Diazadiphosphetidinen, deren vielseitige Chemie starke Beachtung gefunden hat^[1]. Für diese Reaktion konnte sowohl eine zweistufige Kondensation über *N*-Phosphanylbis(amino)phosphane als auch eine Dimerisierung durch [2+2]-Cycloaddition von primär gebildetem Iminophosphan nachgewiesen werden. Wir fanden nun in der säurekatalysierten Isomerisierung der [2+1]-Cycloaddukte von Iminophosphanen^[2] einen neuen Zugang zum Diazadiphosphetidinsystem.

Beim Versuch, das Iminophosphoran 1, das durch Oxidation von 2^[2] mit Brom einfach zugänglich ist^[3], in Um-

wartet zu 3 dimerisiert, dieses aber in Gegenwart der Lewis-Säure MgBr₂ (oder ZnBr₂) nicht stabil ist, sondern zu 4 weiterreagiert.

Ein weiterer Anhaltspunkt dafür, daß Lewis-Säuren die Isomerisierung 3 → 4 katalysieren, ist das Ergebnis der Vakuumthermolyse (120–140 °C, 0.1 Torr) des stabilen Addukts 5: Unter Abspaltung von BF₃ wurde ebenfalls der Vierring 4 erhalten. Darüber hinaus gelang die direkte Umwandlung von 3 in 4 mit einer katalytischen Menge ZnBr₂ (THF, 4 h bei 45 °C, 3: ZnBr₂ = 1:0.05).

Einen genaueren Einblick in den Mechanismus der Isomerisierung ermöglicht die Umsetzung von 3 mit Trifluormethansulfonsäure. Dabei entsteht in CH₂Cl₂ bei –40 °C unter Protonierung des Iminostickstoffatoms das Phosphoniumsalz 6, das ausgefällt werden kann. In Lösung lagert sich 6 bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage unter 1,2-H-Verschiebung in das stabile Diazadiphosphetidinum-Ion 7 um, das mit Basen zu 4 deprotoniert werden kann. Da die Deprotonierung von 7 auch mit 3 als Base möglich ist – dabei wird das Phosphoniumsalz 6 zurückgebildet –, genügt auch hier für die vollständige Überführung von 3 in 4 eine katalytische Menge der Säure. Bei allen beschriebenen Reaktionen entsteht nur ein Isomer von 4.

Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen 1 und 4–7 sind elementaranalytisch bzw. NMR-spektroskopisch gesichert^[6]. Für die Koordination der Lewis-Säure am exocyclischen Stickstoffatom des Azadiphosphetidins 5 sprechen spektroskopische Befunde (δ(³¹P) = 0.1 (P^{III}), 11.1 (P^V), J_{PP} = 189 Hz; IR: Fehlen der für eine P=N-Bindung charakteristischen intensiven Bande^[6]). Die P-Protonierung in 7 wird durch die Kopplungskonstante ¹J_{HP} von 520 Hz bewiesen. Die Isomerisierung 6 → 7 ist mit einer drastischen Abnahme von J_{PP} verbunden, was zusammen mit der Verschiebung beider Resonanzsignale zu hohen Frequenzen die Bildung eines 1,3,2,4-Diazadiphosphetidins anzeigt (6: δ(³¹P) = –20.9 (P^{III}), 40.8 (P^V); ¹J_{PP} = 197 Hz; 7: δ(³¹P) = 210.2 (P^{III}), 79.2 (P^V); ²J_{PP} = 18 Hz). Für 4 wird aufgrund der Lage des ³¹P-NMR-Signals (δ = 191.2) eine *cis*-Konfiguration angenommen^[7].

Arbeitsvorschriften

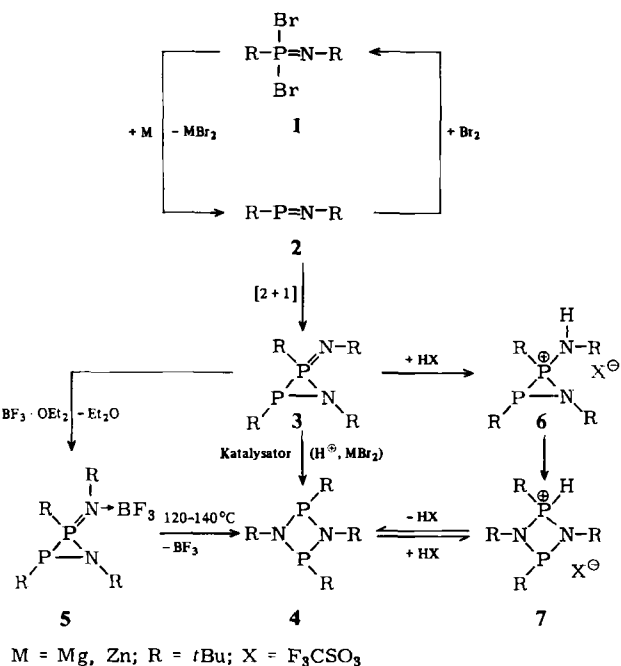
1: Zu einer Lösung von 4.00 g (13 mmol) 3 (Lagerform von 2 [2]) in 30 mL Heptan werden unter Rühren bei 60 °C 4.00 g (25 mmol) Brom, gelöst in 40 mL Heptan, innerhalb von 1 h zugetropft. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Destillation des Rückstands ergibt 4.90 g (61%) 1 als farblose Flüssigkeit (K_p = 55–60 °C, 0.1 Torr).

4: Eine Lösung von 1.59 g (5 mmol) 3 in 30 mL CH₂Cl₂ wird unter Eiskühlung mit einer katalytischen Menge F₃CSO₃H (75 mg, 0.5 mmol) versetzt und 72 h bei 30 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit 30 mL Hexan versetzt, die Lösung filtriert, das Filtrat zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Ether/Acetonitril (1:5) umkristallisiert. Man erhält 0.95 g (60%) 4 in Form farbloser Nadeln (F_p = 66 °C).

5: Eine Lösung von 0.95 g (3 mmol) 3 in 20 mL Et₂O wird unter Rühren und Eiskühlung mit 0.425 g (3 mmol) BF₃ · OEt₂, gelöst in 2 mL Et₂O, versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur, Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstands im Hochvakuum wird 5 als analysenreiner, farbloser Feststoff erhalten (F_p = 64–68 °C (Zers.)).

6 und 7: Eine Lösung von 1.59 g (5 mmol) 3 in 30 mL CH₂Cl₂ wird bei –40 °C mit 0.75 g (5 mmol) F₃CSO₃H versetzt. Durch sofortige Zugabe von 30 mL Hexan wird 6 ausgefällt, von dem nach Filtration, mehrmaligem Waschen mit Hexan und Trocknen im Vakuum 1.28 g (55%) als farbloser Feststoff erhalten werden (F_p = 101–103 °C). Zur Darstellung von 7 wird die Reaktionslösung nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur 4 d gerührt. 7 wird durch Zugabe von 30 mL Hexan und Einengen auf 40 mL ausgefällt. Umkristallisation aus wenig Toluol/Acetonitril (1:1) ergibt 1.05 g (45%) 7 (F_p = 98–100 °C).

Eingegangen am 22. April, veränderte Fassung am 26. Juni 1986 [Z 1741]



kehrung seiner Bildung reduktiv zu enthalogenieren^[4], erhielten wir überraschenderweise statt des [2+1]-Cyclodimers 3 das isomere Tetra-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin 4. Verfolgt man die Umsetzung von 1 mit Zink- oder Magnesiumpulver (Überschuß) in Tetrahydrofuran (THF) bei 40 °C ³¹P-NMR-spektroskopisch, so zeigt sich, daß das primär gebildete Iminophosphan 2 zwar wie er-

* Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. D. Gudat, Dipl.-Chem. E. Symalla
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] Neuere Übersichten: O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 392; R. Keat, *Top. Curr. Chem.* 102 (1982) 89.
 [2] E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1034.
 [3] E. Niecke, W. Bitter, *Chem. Ber.* 109 (1976) 415.
 [4] Vgl. A. Schmidpeter, J. Lubert, H. Tautz, *Angew. Chem.* 89 (1977) 554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 546.
 [5] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (32.2 MHz, CDCl_3 , 28 °C, externe H_3PO_4) von 1: $\delta = -44.4$. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (20.0 MHz, CDCl_3 , 28 °C, internes TMS), die Angaben in Hz sind J_{PC} - oder $|J_{\text{PC}} + J_{\text{PC}}|$ -Werte: 1: $\delta = 55.4$ (d, 21.5 Hz), 47.8 (d, 108.5 Hz), 32.1 (d, 20.3 Hz), 24.8 (s); 4: $\delta = 52.6$ (t, 17.0 Hz), 34.5 (dd, 50.0 Hz), 29.6 (t, 8.4 Hz), 27.4 (m, 19.0 Hz); 5: $\delta = 57.2$ (t, 9.3 Hz), 55.6 (d, 2.6 Hz), 42.6 (dd, 76.6 Hz), 35.0 (dd, 76.0 Hz), 32.1 (dd, 14.6 Hz), 30.1 (dd, 9.4 Hz), 29.5 (d, 1.6 Hz), 27.4 (dd, 25.7 Hz); 6 (-40 °C): $\delta = 56.9$ (t, 9.2 Hz), 55.9 (d, 5.4 Hz), 40.1 (dd, 68.7 Hz), 35.0 (dd, 68.9 Hz), 31.0 (dd, 11.4 Hz), 30.2 (dd, 7.1 Hz), 27.9 (dd, 27.2 Hz), 27.6 (d, 0.6 Hz); 7: $\delta = 55.8$ (dd, 12.2 Hz), 38.7 (dd, 57.7 Hz), 37.8 (d, 49.1 Hz), 30.7 (dd, 12.7 Hz), 25.2 (d, 1.0 Hz), 24.6 (d, 14.8 Hz), ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , internes TMS, 28 °C), die Angaben in Hz sind J_{HP} -Werte: 1: $\delta = 1.35$ (d, 1.9 Hz; 9 H), 1.23 (d, 28 Hz; 9 H); 4: $\delta = 1.16$ (s; 18 H), 1.07 (d, 12.4 Hz; 18 H); 5: $\delta = 1.48$ (d, 23.8 Hz; 9 H), 1.39 (s; 9 H), 1.37 (d, 1.0 Hz; 9 H), 1.22 (dd, 15.8 Hz; 9 H); 6: $\delta = 5.71$ (br. d, 6 Hz; 1 H), 1.56 (d, 24.1 Hz; 9 H), 1.41 (s; 9 H), 1.37 (s; 9 H), 1.25 (d, 14.8 Hz; 9 H); 7: $\delta = 8.87$ (d, 520 Hz; 1 H), 1.48 (d, 20.8 Hz; 9 H), 1.41 (s; 18 H), 1.15 (d, 13.0 Hz; 9 H).
 [6] $\nu(\text{P}=\text{N}) = 1345$ (1), 1298 cm^{-1} (3) (beide Banden breit und stark).
 [7] O. J. Scherer, G. Schnabl, *Angew. Chem.* 88 (1976) 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 772.

Reduktive Carbonylierung höherer Oxorhenium-Komplexe – ein neuer Weg zu niedervalenten Carbonylrhenium-Verbindungen**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Ulrich Küsthardt,
Adolf Schäfer und Eberhardt Herdtweck

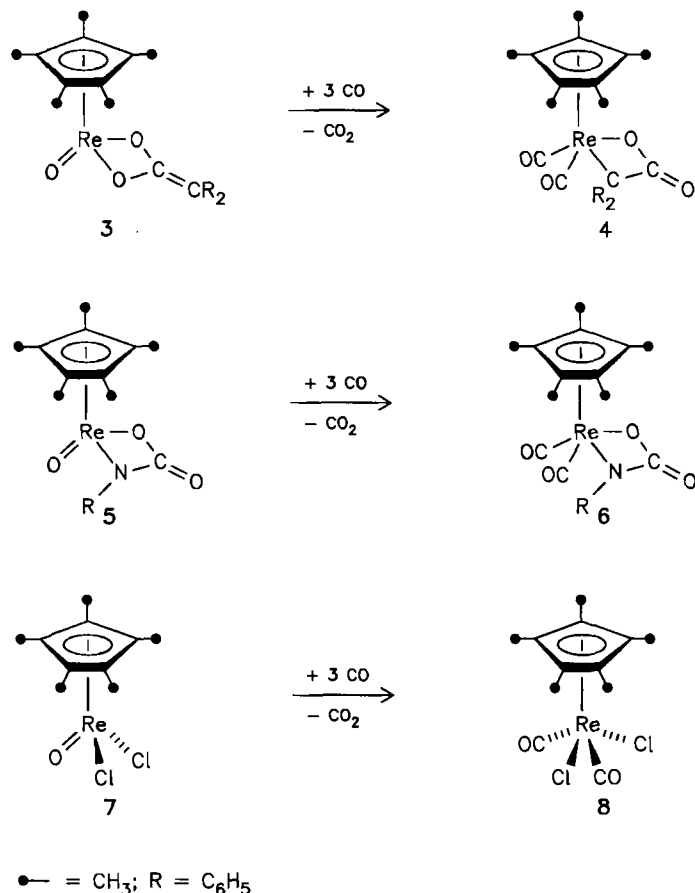
Der Re^{VII} -Komplex Trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium 1 hat sich als vielseitige Schlüsselverbindung bewährt, weil sich seine Oxo-Liganden sowohl funktionalisieren als auch austauschen lassen^[1]. Sind dabei durch Redoxprozesse gezielt Komplexe mit Rhenium in mittleren Oxidationsstufen zugänglich, so interessieren diese Reaktionen auch im Zusammenhang mit der Olefin-Metathese, deren beste Katalysatoren oxidische Molybdän-, Wolfram- und Rhenium-Spezies sind^[2]. Mit dieser Zielsetzung untersuchen wir die schrittweise Reduktion von 1 in Gegenwart von Liganden, die sowohl höhere als auch niedrigere Oxidationsstufen des Metalls stabilisieren können.



Geeignete Vorstufen sind die Metallacyklen 3 und 5, die man über den Zweikernkomplex 2 in glatten Zweistufenreaktionen aus 1 und Diphenylketen bzw. Phenylisocyanat erhält^[3,4]. Der Re^{V} -Komplex 3 läßt sich unter 50 bar CO-Druck bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran (THF) quantitativ unter Abspaltung des terminalen Oxo-Liganden zum chiralen Re^{III} -Derivat 4 reduzieren.

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, Dr. E. Herdtweck
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] 29. Mitteilung der Reihe „Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen“. Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie, von der HOECHST AG und von der Hermann-Schlosser-Stiftung der DEGUSSA AG (Stipendium U. K.) gefördert. – 28. Mitteilung: [4].



Die luft- und temperaturbeständige Verbindung 4 ($\text{Fp} = 171^\circ\text{C}$) enthält wie ihre Vorstufe 3 einen viergliedrigen Metallacyclus (Abb. 1), wobei aber der ursprünglich O,O-fixierte 1,1-Ethendiolato-Ligand jetzt in C,O-Koordi-

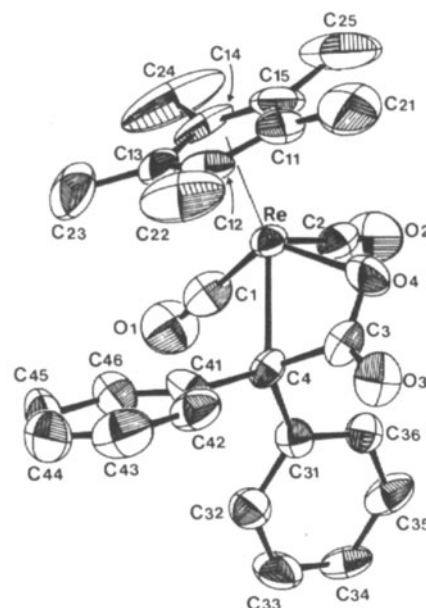


Abb. 1. Molekülstruktur von 4 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Re-C1 187.6(8), Re-C2 193.5(8), Re-C4 229.0(6), Re-O4 207.5(4), O4-C3 129.8(8), C3-C4 152.5(9), C3-O3 119.1(7), Re-C(11...15) 219-244; C4-Re-O4 62.4(2), Re-C4-C3 86.4(4), C4-C3-O4 106.6(6), Re-O4-C3 102.3(4), C1-Re-C4 80.9(3), C2-Re-O4 87.6(3), C1-Re-C2 79.4(3). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51877, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.