

- mmol) $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ in 20 mL THF bereitet wird, bei 0 °C zu einer Lösung von 346 mg (1 mmol) $\text{C}_3\text{Ph}_3\text{Br}$ in 20 mL EtOH bilden sich sofort rote Kristalle von $[(\text{L-L})\text{Ni}(\text{C}_3\text{Ph}_3)\text{Br}]$.
- [11] Erste Röntgen-Strukturuntersuchungen von $[(\text{dppp})\text{Ni}(\text{C}_3\text{Ph}_3)\text{Br}]$ zeigen, daß der Cyclopropenylring η^3 -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 Halogen-silan 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)phosphan als auch eine Dimerisierung durch [2 + 1]-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 MgBr_2 (oder ZnBr_2) 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 BF_3 , wurde ebenfalls der Vierring **4** erhalten. Darüber hinaus gelang die direkte Umwandlung von **3** in **4** mit einer katalytischen Menge ZnBr_2 (THF, 4 h bei 45 °C, **3**: ZnBr_2 = 1:0.05).

Einen genaueren Einblick in den Mechanismus der Isomerisierung ermöglicht die Umsetzung von **3** mit Trifluormethansulfonsäure. Dabei entsteht in CH_2Cl_2 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 Diazadiphosphetidinium-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^[5]. Für die Koordination der Lewis-Säure am exocyclischen Stickstoffatom des Azadiphosphetidins **5** sprechen spektroskopische Befunde ($\delta^{(31)\text{P}} = 0.1$ (P^{III}), 11.1 (P^{V}), $J_{\text{PP}} = 189$ Hz; IR: Fehlen der für eine $\text{P}=\text{N}$ -Bindung charakteristischen intensiven Bande^[6]). Die P -Protonierung in **7** wird durch die Kopplungskonstante $^1J_{\text{HP}}$ 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 anzeigen (**6**: $\delta^{(31)\text{P}} = -20.9$ (P^{III}), 40.8 (P^{V}); $^1J_{\text{PP}} = 197$ Hz; **7**: $\delta^{(31)\text{P}} = 210.2$ (P^{III}), 79.2 (P^{V}); $^2J_{\text{PP}} = 18$ Hz). Für **4** wird aufgrund der Lage des ^{31}P -NMR-Signals ($\delta = 191.2$) eine *cis*-Konfiguration angenommen^[7].

Arbeitsvorschriften

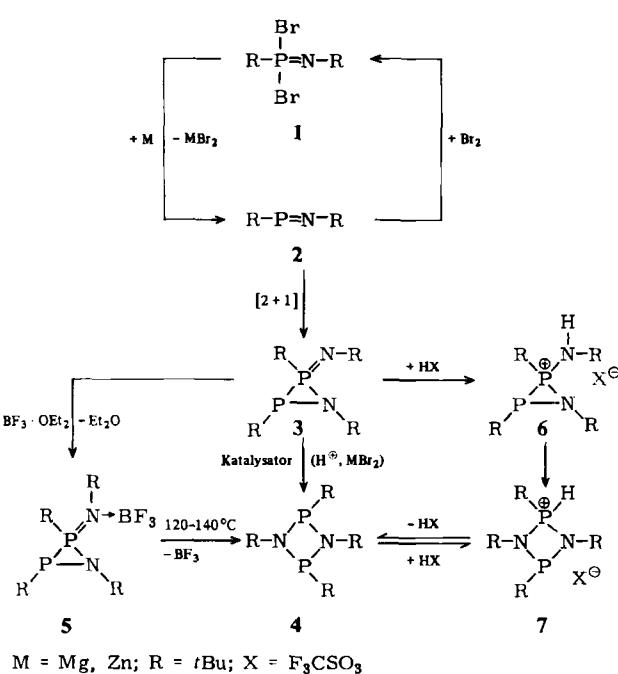
1: Zu einer Lösung von 4.00 g (13 mmol) **3** (Lagerform von **2** [2]) in 30 mL Heptan werden unter Rühren bei 60 °C 4.00 g (25 mmol) Brom, gelöst in 40 mL Heptan, innerhalb von 1 h zugetropft. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Destillation des 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 CH_2Cl_2 wird unter Eiskühlung mit einer katalytischen Menge $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$ (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 eingeengt 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 Et_2O wird unter Rühren und Eiskühlung mit 0.425 g (3 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, gelöst in 2 mL Et_2O , 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 CH_2Cl_2 wird bei –40 °C mit 0.75 g (5 mmol) $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$ 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]

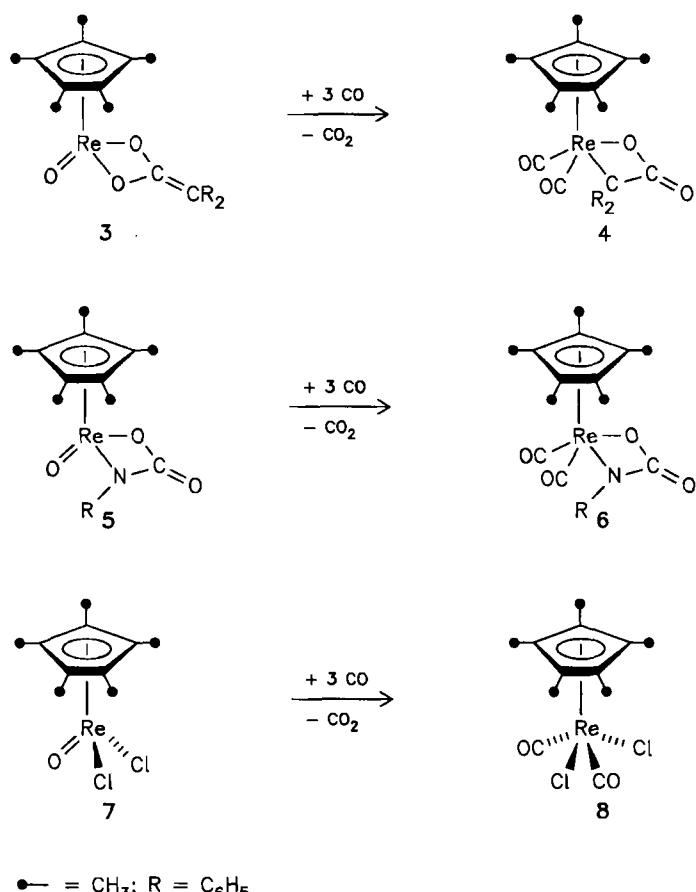


kehrung seiner Bildung reduktiv zu enthalogenieren^[4], erhielten wir überraschenderweise statt des [2 + 1]-Cyclodimers **3** das isomere Tetra-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin **4**. Verfolgt man die Umsetzung von **1** mit Zink- oder Magnesiumpulver (Überschuß) in Tetrahydrofuran (THF) bei 40 °C ^{31}P -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. Luber, 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; 9H), 1.23 (d, 28 Hz; 9H); 4: $\delta = 1.16$ (s; 18H), 1.07 (d, 12.4 Hz; 18H); 5: $\delta = 1.48$ (d, 23.8 Hz; 9H), 1.39 (s; 9H), 1.37 (d, 1.0 Hz; 9H), 1.22 (dd, 15.8 Hz; 9H); 6: $\delta = 5.71$ (br.d, 6 Hz; 1H), 1.56 (d, 24.1 Hz; 9H), 1.41 (s; 9H), 1.37 (s; 9H), 1.25 (d, 14.8 Hz; 9H); 7: $\delta = 8.87$ (d, 520 Hz; 1H), 1.48 (d, 20.8 Hz; 9H), 1.41 (s; 18H), 1.15 (d, 13.0 Hz; 9H).
[6] $\nu(\text{P=N}) = 1345$ (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.



● = CH_3 ; R = C_6H_5

Reduktive Carbonylierung höhervalenter Oxo-Rhenium-Komplexe – ein neuer Weg zu niedervalenten Carbonylrhenium-Verbindungen**

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

Der Re^{VI}-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 Metallacyclen 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-Ligan- den zum chiralen Re^{III}-Derivat 4 reduzieren.

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

[**] 29. Mitteilung der Reihe „Mehrvalenzbindungen zwischen Hauptgruppen- elementen 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 ($\text{Fp} = 171$ °C) enthält wie ihre Vorstufe 3 einen viergliedri- gen Metallacyclus (Abb. 1), wobei aber der ursprünglich O,O -fixierte 1,1-Ethendiolato-Ligand jetzt in C,O -Koordi-

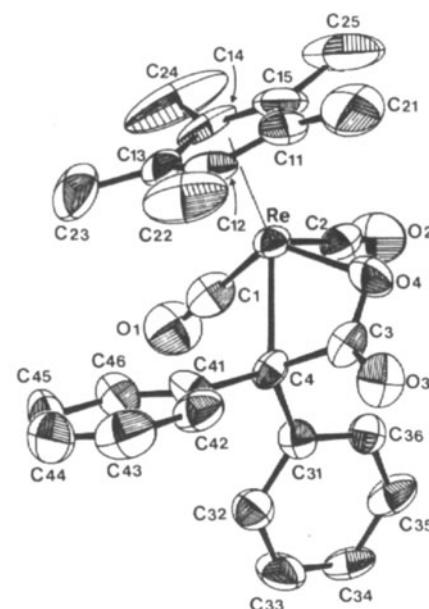


Abb. 1. Molekülstruktur von 4 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Re-C1 187.6(8), Re-C2 193.5(8), Re-C4 229.0(6), Re-O4 207.5(4), O4-C3 129.8(8), C3-C4 152.5(9), C3-O3 119.1(7), Re-C(11–15) 219–244; C4-Re-O4 62.4(2), Re-C4-C3 86.4(4), C4-C3-O4 106.6(6), Re-O4-C3 102.3(4), 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.