

Spuren von Kohlenstoffsuboxid und andere, nicht identifizierte Photooxidationsprodukte. Dimethylketen, das zu erwartende Endprodukt der Fragmentierung des zu 2 isomeren Dioxetans 5, wurde nicht beobachtet. Daraus schließen wir, daß das erste O₂-Molekül bevorzugt eine terminale Doppelbindung von 1 angreift, so daß 2 entsteht, und sich nicht an die zentrale Bindung zu 5 addiert (Schema 1).

Das zweite O₂-Molekül kann 2 entweder an der exocyclischen Doppelbindung des Dioxetanrings oder an der terminalen Doppelbindung angreifen. Das im ersten Fall entstehende Bisdioxetan sollte in Aceton, CO₂ und Dimethylketen (das nicht gefunden wurde) fragmentieren. Im zweiten Fall entsteht das Bisdioxetan 3, das in Aceton und CO fragmentieren sollte. Der einzige Hinweis auf das Auftreten von 3 ist die Bildung geringer Mengen CO bei der Bestrahlung mit kurzwelligem Licht ($\lambda > 300$ nm) unter Bedingungen ($> 10\%$ O₂), unter denen nur Spuren von 6 gebildet werden. Obwohl 3 die wahrscheinliche Quelle für das CO ist, war es nicht möglich, diese Verbindung neben dem in großem Überschuß vorhandenen 4 spektroskopisch zu identifizieren.

Interessanterweise reagiert 1 auch bei längerer Bestrahlung ($\lambda > 500$ nm) in Matrices aus 100% O₂ nicht vollständig. Nach einer schnellen Startphase (ca. 30 min) sinkt die Geschwindigkeit der Photooxidation, und nach einigen Stunden kommt die Reaktion völlig zum Stillstand. Ein Aufwärmen der Matrix auf 40 K und Wiederabkühlen auf 10 K führt zu weiterer Photoreaktivität. Dies zeigt, daß die Bildung der Dioxetane 2, 3 oder 4 eine wohldefinierte Orientierung der O₂-Moleküle relativ zu 1 erfordert.

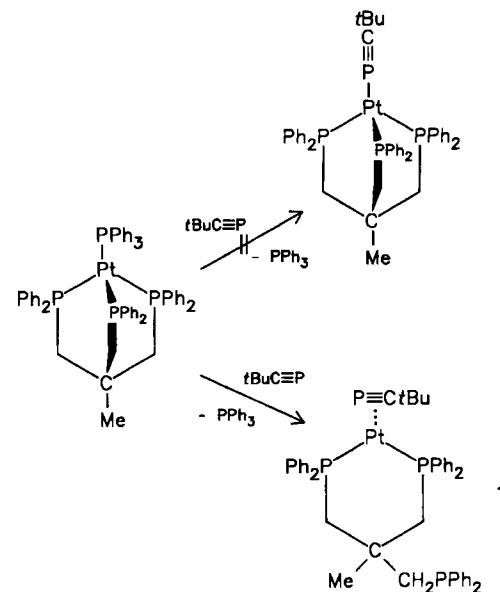
Eingegangen am 5. Januar,
veränderte Fassung am 24. Februar 1987 [Z 2036]

- [1] A. A. Frimer (*Singlet Oxygen in Peroxide Chemistry*) in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Peroxides*, Wiley, New York 1983.
- [2] a) C. L. Pedersen, C. Lohse, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3141; b) S. Hashimoto, A. Akimoto, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 529.
- [3] L. Skattebol, *Tetrahedron* 21 (1965) 1357.
- [4] 1 wurde durch Umsetzung von 2,5-Dichlor-2,5-dimethyl-3-hexin mit Zn erhalten: H. Gotthardt, R. Jung, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3438.
- [5] A. J. Rest, K. Salisbury, J. R. Sodeau, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 1977, 265, 1396.
- [6] Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer vom Typ Perkin-Elmer PE580 aufgenommen (Auflösung 1.7 cm⁻¹). Manche dem Trisdioxetan 4 zugeordnete Banden zeigen bei Erhöhung der O₂-Konzentration von 5 auf 100% Matrixeffekte bis zu $\Delta\tilde{\nu} = 5$ cm⁻¹. Nach Aufwärmen der Matrix auf 40 K und erneutem Abkühlen auf 10 K war die breite Bande bei 1293 cm⁻¹ in zwei Banden bei 1304 und 1291 cm⁻¹ aufgespalten. Dies kann am besten mit einer thermischen Reorientierung der Matrixkäfige, die zur thermodynamisch stabilen Anordnung führt, erklärt werden. 4: IR (90% Ar, 10% O₂, 10 K): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2998 s, 1468 m, 1383 m, 1293 s, 1154 m, 1110 m, 1103 m, 746 w, 589 w, 547 w.
- [7] [¹⁸O]-4: IR (90% Ar, 10% ¹⁸O₂, 10 K): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2998 s, 1462 m, 1380 m, 1289 br s, 1134 m, 1055 m, 718 w, 580 w.
- [8] S. Pinchas, I. Laulicht: *Infrared Spectra of Labelled Compounds*, Academic Press, New York 1971, S. 238 ff.
- [9] Die Zuordnung der Bande bei $\tilde{\nu} = 1103$ cm⁻¹ zu einer Acetalgruppe basiert auf folgenden Überlegungen: Die große Isotopenverschiebung von 48 cm⁻¹ kann nur dadurch erklärt werden, daß zwei ¹⁸O-Atome an dieser Schwingung beteiligt sind (maximales $\Delta\tilde{\nu}$ für einen zweiatomigen C—O-Oszillatoren bei 1103 cm⁻¹: 27 cm⁻¹); Acetale zeigen eine Reihe starker Banden zwischen 1070 und 1190 cm⁻¹: E. D. Bergman, S. Pinchas, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 71 (1952) 161.
- [10] Für 4 sind drei Stereoisomere möglich: zwei Enantiomere mit C₂-Symmetrie und ein Diastereomer mit C_s-Symmetrie. Wegen nichtbindender Wechselwirkungen zwischen zwei Methylgruppen ist das C_s-Isomer nach einer MNDO[11]-Rechnung um 8 kcal/mol weniger stabil als das C₂-Isomer.
- [11] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899.
- [12] W. Adam (*Four-membered Ring Peroxides*) in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Peroxides*, Wiley, New York 1983.
- [13] Für die authentische Probe wurde 6 durch Vakuumblitzpyrolyse aus 2-Methyl-1-propen-1,1-dicarbonsäure erzeugt: R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington, *Aust. J. Chem.* 27 (1974) 2373.

Erste Beispiele für Komplexe mit η^1 -gebundenen Phosphaalkinen – Synthese sowie Kristall- und Molekülstruktur von *trans*-[Mo(AdC≡P)₂(Et₂PCH₂CH₂PEt₂)₂] (Ad = Adamantyl)**

Von Peter B. Hitchcock, Mohd Jamil Maah,
John F. Nixon*, Jalal A. Zora, G. Jeffery Leigh und
Mohamad Abu Bakar

In einer Reihe von Veröffentlichungen^[1,2] haben wir das breite Spektrum der Koordinationsmöglichkeiten von Phosphaalkinen RC≡P (R = tBu oder Adamantyl (Ad)) beschrieben. UV-photoelektronenspektroskopische Studien an RC≡P (R = H, F, Me, Ph, tBu) ergaben, daß das HOMO π -Charakter hat und daß das Orbital des einsamen Elektronenpaares am P-Atom beträchtlich niedrigere Energie hat. Es wundert deshalb nicht, daß für die Koordination von Phosphaalkinen an Übergangsmetallatomen bisher nur der η^2 -Typ gefunden wurde^[3]. Wir hatten früher versucht^[2a], die η^1 -Koordination von Phosphaalkinen an ein Metallatom durch Umsetzung von [Pt(triphos)(PPh₃)] (triphos = (Ph₂PCH₂)₃CMe) mit tBuC≡P zu bewerkstelligen; dabei war jedoch nur der η^2 -Phosphaalkin-Komplex 1 entstanden (Schema 1).



Schema 1.

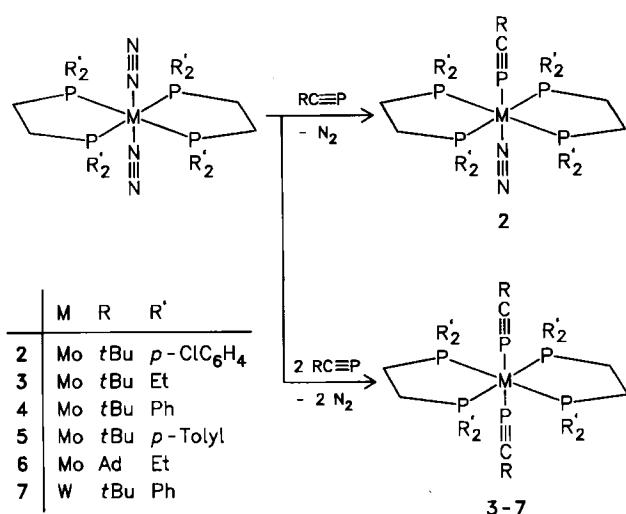
Wir berichten nun über die Synthese von 2–7, den ersten η^1 -Phosphaalkin-Komplexen (Schema 2). Sie können leicht durch N₂-Verdrängung aus den entsprechenden N₂-Komplexen *trans*-[M(N₂)₂(R₂PCH₂CH₂PR'₂)₂] (M = Mo, W)^[4,5] hergestellt werden (Schema 2). Für das Vorliegen der Komplexe 2–7 sprechen ihre ³¹P{¹H}-NMR-Spektren, die den typischen Habitus von AA'BB'X- bzw. A₄X₂-Spin-

* Prof. Dr. J. F. Nixon, Dr. P. B. Hitchcock, M. J. Maah,
Dr. J. A. Zora
School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex
Brighton BN1 9QJ, Sussex (Großbritannien)

Prof. Dr. G. J. Leigh, Dr. M. A. Bakar
AFRC Unit of Nitrogen Fixation, University of Sussex
Brighton BN1 9RQ, Sussex (Großbritannien)

** Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (SERC), der malaysischen Regierung (Stipendium für M. J. M. und M. A. B.) und der Universität von Basrah, Irak (Stipendium für J. A. Z.) gefördert.

systemen zeigen^[6]; auch die Größe der $^2J_{\text{PMP}}$ -Kopplung ist für diesen Typ pseudo-oktaedrischer MP_6 -Komplexe (P =Phosphorligand) charakteristisch. Für η^2 -Phosphaalkin-Komplexe wären viel kleinere $^2J_{\text{PMP}}$ -Werte zu erwarten.



Schema 2.

Die Bestätigung der η^1 -Koordination brachte die Röntgen-Strukturanalyse von **6** (Abb. 1)^[7]. Wie erwartet, enthält der Komplex ein lineares siebenatomiges CCPMoPCC-Gerüst, an dem die beiden *trans*- η^1 -koordinierten Phosphaalkine beteiligt sind. Die folgenden Strukturbefunde von **6** sind zusätzlich von Interesse:

- 1) Im kurzen Mo-P_{Alkin}-Abstand (2.305(3) Å) – der Mo-Phosphan-Abstand beträgt ca. 2.433(4) Å – zeigt sich der aufgrund der sp-Hybridisierung kleinere Radius des Phosphaalkin-P-Atoms (0.94 Å); der sp³-P-Atomradius beträgt 1.07 Å.
- 2) Die P≡C-Bindung ist mit 1.520(12) Å kürzer als in freien Phosphaalkinen (Durchschnittswert für $\text{RC}\equiv\text{P}$: 1.540(4) Å, R=H, F, Me, tBu^[8]) und als im η^2 -Komplex [$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(t\text{BuC}\equiv\text{P})$] (1.672(17) Å)^[2b].
- 3) Die MP₄-Struktureinheit gewährleistet offensichtlich, daß nur „lange und dünne“ Liganden am Metallzentrum axial koordinieren können. Beispiele sind N₂, CO und MeNC. Das MP₄-Gerüst ist obendrein ziemlich starr, so daß eine side-on-Koordination von AdC≡P sterisch nicht möglich ist.

Es bleibt zu prüfen, ob die P≡C-Bindungen in **6** andere Metallkomplex-Fragmente koordinieren können.

Arbeitsvorschrift:

6: Ein bei –196°C evakuiertes und abgeschmolzenes Glasrohr, das ein Gemisch aus 43.6 mg (0.082 mmol) $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2)_2]$ und 29.2 mg (0.164 mmol) Ad-C≡P in wasserfreiem, entgastem Toluol enthielt, wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht. Die Reaktionslösung wurde 8 h im Ultraschallbad bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe von gelb nach tiefrot wechselte. Bei längerem Stehen wurden tiefrote Kristalle von **6** gebildet. Ausbeute: 67 mg (94%); befriedigende Elementaranalyse.

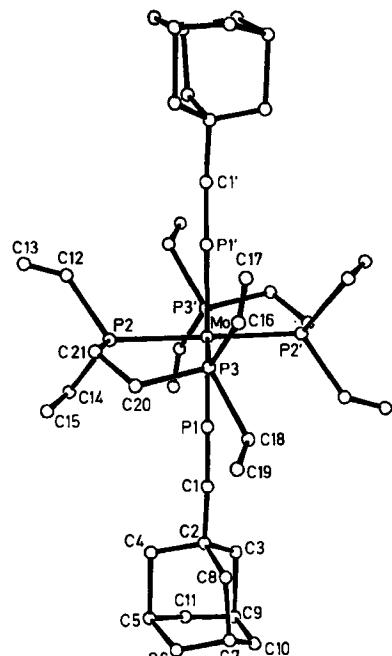


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall [7]. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Mo-P1 2.305(3), Mo-P2 2.431(4), Mo-P3 2.436(4), P1-C1 1.520(12), C1-C2 1.46(2); P1-Mo-P2 89.9(1), P1-Mo-P3 92.0(1), P2-Mo-P3 81.2(1), Mo-P1-C1 176.3(5), P1-C1-C2 177.9(8).

Eingegangen am 29. Dezember 1986,
veränderte Fassung am 10. Februar 1987 [Z 2030]

- [1] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737, zit. Lit.
- [2] a) S. I. Al-Resayes, S. I. Klein, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 930; b) J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *ibid.* 1981, 1141.
- [3] Übersichten zum Problem: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 924; E. A. Ishmaeva, I. I. Patsnovskii, *Russ. Chem. Rev.* 54 (1985) 243.
- [4] J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Inorg. Synth.* 20 (1980) 119.
- [5] W. Hussain, G. J. Leigh, H. Mohd. Ali, C. J. Pickett, D. A. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 1703.
- [6] 2: ³¹P(¹H)-NMR (80 MHz, Tetrahydrofuran (THF)): $\delta(\text{P}^\text{X}) = 7.2$ (q), $\delta(\text{P}^\text{A}) = 65.8$ (t), $\delta(\text{P}^\text{B}) = 63.0$ (t), $^2J(\text{P}^\text{A}\text{P}^\text{B}) = ^2J(\text{P}^\text{A}\text{P}^\text{X}) = 37.8$ Hz, $^2J(\text{P}^\text{B}\text{P}^\text{A}) = 91.1$ Hz; IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{N}\equiv\text{N}) = 1965 \text{ cm}^{-1}$ (s, br). - 3: ³¹P(¹H)-NMR (THF): $\delta(\text{P}^\text{X}) = 10.0$ (q), $\delta(\text{P}^\text{A}) = 55.0$ (t), $^2J(\text{P}^\text{A}\text{P}^\text{X}) = 40.3$ Hz. - 4: ³¹P(¹H)-NMR (THF): $\delta(\text{P}^\text{X}) = 0.1$ (q), $\delta(\text{P}^\text{A}) = 67.8$ (t), $^2J(\text{P}^\text{A}\text{P}^\text{X}) = 38.4$ Hz. - 5: ³¹P(¹H)-NMR (THF): $\delta(\text{P}^\text{X}) = 0.3$ (q), $\delta(\text{P}^\text{A}) = 64.3$ (t), $^2J(\text{P}^\text{A}\text{P}^\text{X}) = 37.8$ Hz. - 6: ³¹P(¹H)-NMR ([D₆]Toluol): $\delta(\text{P}^\text{X}) = 7.7$ (q), $\delta(\text{P}^\text{A}) = 51.4$ (t), $^2J(\text{P}^\text{A}\text{P}^\text{X}) = 40.3$ Hz. - 7: ³¹P(¹H)-NMR ([D₈]Toluol): $\delta(\text{P}^\text{X}) = -16.9$ (q), $\delta(\text{P}^\text{A}) = 39.9$ (t), $^2J(\text{P}^\text{A}\text{P}^\text{X}) = 26.9$ Hz.
- [7] Kristalldaten: C₄₂H₇₄MoP₆, $M = 864.9$, triklin, Raumgruppe $\overline{P\bar{T}}$, $a = 10.458(3)$, $b = 10.889(3)$, $c = 11.247(3)$ Å, $\alpha = 85.46(3)$, $\beta = 68.37(3)$, $\gamma = 80.66(3)$, $V = 1174.6 \text{ Å}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.23 \text{ g cm}^{-3}$. Die Struktur wurde mit Schweratommethoden gelöst und bis $R = 0.096$ ($R' = 0.132$) mit 2796 Reflexen ($|F|^2 > \sigma(F^2)$) verfeinert; Diffraktometer: Enraf-Nonius CAD4. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England, unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] H. Oberhammer, G. Becker, G. Gresser, *J. Mol. Struct.* 75 (1981) 283; J. Lavenge, A. Cabana, *Can. J. Phys.* 60 (1982) 304; J. K. Tyler, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 1170; H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Mol. Spectrosc.* 82 (1980) 185; *ibid.* 77 (1979) 270.