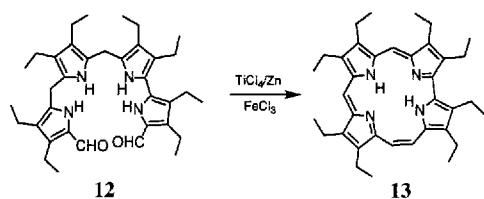


Dialdehyd **12** (Rohprodukt) wurde so zum Octaethylhemiporphycen **13** cyclisiert [violette Kristalle aus Dichlormethan/Methanol (2/1), Schmp. 219–220°C; UV/VIS (Dichlormethan):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 360$  (40200), 405 (153700), 512 (7600), 552 (25900), 583 (9200), 632 nm (10800)], das sich in einige Metallocporphycene überführen lässt: E. Vogel, M. Bröring, J. Lex, J. L. Sessler, unveröffentlichte Ergebnisse.

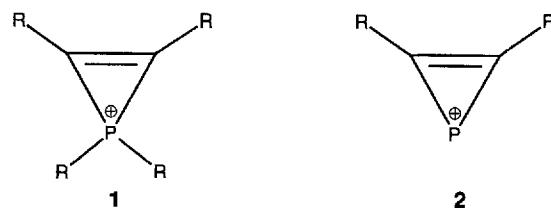


- [12] Durch die reduktive Carbonylkupplung wurden in letzter Zeit weitere neuartige porphyrinoide Makrocyclen zugänglich: G. De Munno, F. Lucchesini, R. Neidlein, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 6863; D. C. Miller, M. R. Johnson, J. J. Becker, J. A. Ibers, *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, *30*, 1485; M. R. Johnson, D. C. Miller, K. Bush, J. J. Becker, J. A. Ibers, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4414; D. C. Miller, M. R. Johnson, J. A. Ibers, *ibid.* **1994**, *59*, 2877; Z. Hu, C. Scordis-Kelley, M. P. Cava, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1879; Z. Hu, M. P. Cava, *ibid.* **1994**, *35*, 3493.
- [13] PM3/UHF-Vorfahren implementiert im Programm paket MOPAC 6.0: J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209. Die Autoren danken Herrn Dipl.-Chem. M. Roeb, Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln, für die Berechnungen.
- [14] J. L. Sessler, T. Morishima, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 977; J. L. Sessler, A. K. Burrell, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 177.
- [15] P. S. Clezy, C. J. R. Fookes, A. J. Liepa, *Aust. J. Chem.* **1972**, *25*, 1979.
- [16] a) *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam **1975**; b) H. Scherer, J. J. Katz in Lit. [16a], S. 399.
- [17] Das Tieftemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weist keine Diastereotopie-bedingte Aufspaltung der  $\text{CH}_2$ -Protonen-Signale auf, die als Indiz für einen Inversionsprozeß – und damit für ein nichtplanares Ringgerüst mit  $C_s$ -Symmetrie – gewertet werden könnte.
- [18] H. Bürger in Lit. [16a], S. 528.
- [19] Octaethylporphycen **10**: violette Rhomben aus Methanol/Dichlormethan (2/1), Schmp. 178–180°C; UV/VIS (Dichlormethan):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 414$  (151900), 511 (15800), 541 (4000), 576 (6400), 585 sh (4400), 630 nm (2600); E. Vogel, J. L. Sessler, S. Pracht, M. Bröring, unveröffentlichte Ergebnisse. Die Verbindung **10** wird ausführlich im Rahmen einer geplanten Publikation über Metallocporphycene beschrieben.
- [20] Kristallstrukturdaten von **10**:  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_4$ , Kristalle aus *tert*-Butylmethylether; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.512(2)$ ,  $b = 12.773(3)$ ,  $c = 13.238(3)$  Å,  $\alpha = 96.16(2)$ ,  $\beta = 93.68(2)$ ,  $\gamma = 106.36(2)$ °,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{be}} = 1.163 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu_{\text{Mo}} = 4.70 \text{ cm}^{-1}$ ; 5359 unabhängige Reflexe, davon 2411 beobachtet;  $\theta_{\text{max}} = 25$ °;  $R_1 = 0.0873$ ,  $wR_2 = 0.1906$ . Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Raumtemperatur,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit  $F^2$  für alle beobachteten Reflexe ( $F^2 > 2\sigma F^2$ ) verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren);  $wR_2 = [\sum w(F^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_c^2)]^{1/2}$ . Benutzte Programme: zur Strukturlösung MolEN (Enraf-Nonius) und zur Verfeinerung SHELLXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen); gerechnet auf den DV-Anlagen des Regionalen Rechenzentrums der Universität zu Köln. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [21] H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 767.
- [22] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Glowiaik, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 779.
- [23] J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1348.
- [24] J. W. Buchler in Lit. [16a], S. 157.

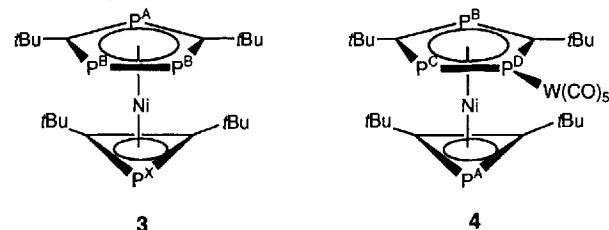
## Synthese und Charakterisierung der ersten Verbindungen mit einem stabilen Phosphirenyl-Kation – Struktur von $[\text{Ni}(\eta^3-\text{PC}_2\text{tBu}_2)(\eta^5-\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\text{W}(\text{CO})_5]^*$

Anthony G. Avent, F. Geoffrey N. Cloke, Kevin R. Flower, Peter B. Hitchcock, John F. Nixon\* und David M. Vickers

Die Phosphireniumsalze **1**<sup>[1–3]</sup> verhalten sich wahrscheinlich deshalb nicht aromatisch<sup>[4]</sup>, da die 3dπ-2pπ-Wechselwirkung zwischen dem Phosphoratom und der C=C-Bindung genauso schwach ist wie die entsprechende Wechselwirkung im isoelektronischen Siliren<sup>[5]</sup>. Für das Phosphirenyl-Kation **2**, das ein-



fachste phosphorhaltige Aren mit zwei π-Elektronen, wurde jedoch eine starke 3pπ-2pπ-Wechselwirkung zwischen dem elektronenarmen Phosphoratom und der C=C-Bindung vorausgesagt<sup>[6]</sup>. Bis heute konnte man aber diesen Verbindungstyp nicht synthetisieren<sup>[7, 8]</sup>; so führte zum Beispiel die Umsetzung des Chlorophosphirens  $\text{CIP}(\text{Ph})=\text{CPh}$  mit Metallsalzen, die  $[\text{BF}_4]^-$ - oder  $[\text{BPh}_4]^-$ -Ionen enthalten, nur zu den Fluor- bzw. Phenyl-substituierten Phosphirenen  $\text{XPC}(\text{Ph})=\text{CPh}$  (X = F, Ph). Einerseits sollten nach theoretischen Berechnungen die hypothetischen Siliren-Kationen<sup>[9]</sup> nicht aromatisch sein. Andererseits wurde vorgeschlagen, daß Phosphirenyl-Kationen durch eine Delokalisierung im Cyclus zusätzlich stabilisiert werden würden, falls die destabilisierende n-π-Wechselwirkung durch P-Komplexierung unterdrückt wäre<sup>[6, 10]</sup>.



Wir beschreiben hier die erste Synthese des Phosphirenyl-Kations **2** ( $\text{R} = \text{tBu}$ ) als Ligand im orangefarbenen Nickelkomplex **3**, dessen Struktur durch massenspektrometrische und Multikern-NMR-Untersuchungen aufgeklärt und durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Addukts **4** bestätigt worden ist.

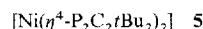
Kürzlich berichteten wir über die erste direkte Reaktion von Metalldampf mit Phosphaalkinen<sup>[11]</sup>, und zwar der Cokon-

[\*] Prof. Dr. J. F. Nixon, Dr. A. G. Avent, Prof. Dr. F. G. N. Cloke, Dr. K. R. Flower, Dr. P. B. Hitchcock, D. M. Vickers  
School of Chemistry and Molecular Sciences  
University of Sussex  
GB-Brighton, BN1 9QJ (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 273/677196

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der EPSERC gefördert.

densation von Molybdändampf mit dem Phosphaalkin  $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ , die Tris( $\eta^4$ -2,4-di-*tert*-butyl-1,3-diphosphacyclobutadien)molybdän(0) [ $\text{Mo}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)_3$ ] lieferte. Mit diesem Syntheseprinzip kann man das bekannte Pentaphosphasferrocen [ $\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{tBu}_2)(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)$ ]<sup>[12]</sup> und die neuen paramagnetischen Chrom- und Vanadium-Analoga herstellen<sup>[13]</sup>.

Die Reaktion von  $t\text{BuC}\equiv\text{P}$  mit atomarem Nickel bei 77 K liefert zwei orangefarbene Produkte **3** und **5**, die beide die Zusammensetzung  $\text{NiP}_4\text{C}_4\text{tBu}_4$  aufweisen. Komplex **5** wurde als Bis( $\eta^4$ -2,4-di-*tert*-butyl-1,3-diphosphacyclobutadien)nickel(0) identifiziert, das zuvor von Binger et al.<sup>[14]</sup> auf einem anderen Syntheseweg hergestellt worden war.



Die Struktur des isomeren Nickelkomplexes **3** mit einem Phosphirenyl-Kation ( $\text{PC}_2\text{tBu}_2$ )<sup>+</sup> als Liganden wurde aus den folgenden spektroskopischen Daten gefolgert: 1) aus dem charakteristischen Massenspektrum, das ein Mutterion bei  $m/z = 458$  mit typischem Isotopenmuster und Peaks, die mit der erwarteten Fragmentierung übereinstimmen, aufweist. Der intensitätsstärkste Peak bei  $m/z = 320$  entspricht der Abspaltung von  $t\text{BuC}\equiv\text{CtBu}$  aus der Stammverbindung; 2) aus den  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, insbesondere aus dem Multiplett im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 178.9$ , das dem A-Teil eines AMXY-Spinsystems (Tabelle 1) zugeordnet wurde und charakteristisch für die Ringkohlenstoffatome des  $\text{P}_3\text{C}_2$ -Liganden ist. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein  $\text{AB}_2\text{X}$ -Spinsystem, wobei der  $\text{AB}_2$ -Teil dem  $\text{P}_3\text{C}_2$ -Ring zugeordnet wurde. Da die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zwei chemisch äquivalente  $\text{CtBu}$ -Einheiten nachweisen, ist die Gegenwart des dreiatomigen  $\text{PC}_2$ -Rings bestätigt. Von besonderer Bedeutung ist die chemische Verschiebung des  $\text{P}^x$ -Resonanzsignals des Dreirings, dessen Lage der des entsprechenden Signals des vollständig charakterisierten, strukturverwandten Komplexes  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{tBu}_2)]$ <sup>[15]</sup> stark ähnelt.

Zwar konnten bis jetzt noch keine geeigneten Einkristalle von **3** für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, jedoch dunkelrote Kristalle des  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Addukts **4**, das bei der Reaktion von **3** mit  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  entsteht,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen an **4** bei unterschiedlichen Temperaturen bestätigten, daß der  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Substituent an eines der P-Atome der P-P-Einheit im  $\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2$ -Ring  $\eta^1$ -koordiniert ist, genauso wie in  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\text{W}(\text{CO})_5]$  und  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{tBu}_2)\text{W}(\text{CO})_5]$ <sup>[16]</sup>.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** bei Raumtemperatur ist täuschend einfach (Tabelle 1), da die  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Einheit *intramolekular* zwischen den benachbarten  $\text{P}^{\text{C}}$ - und  $\text{P}^{\text{D}}$ -Kernen des  $\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2$ -Rings austauscht, was von vergleichbaren Komplexen bekannt ist<sup>[17–19]</sup>. Kühlte man die Probe auf  $-20^\circ\text{C}$ , so wird dieser dynamische Prozeß unterdrückt, und das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt – wie erwartet – vier nichtäquivalente Phosphorkerne, von denen nur das Signal des  $\text{P}^{\text{D}}$ -Atoms  $^{183}\text{W}$ -Satelliten ( $J_{\text{PW}} = 226.5$  Hz) aufweist. Interessanterweise ist hier eine signifikante  $^2J$ -Kopplung zwischen dem  $\text{P}^{\text{A}}$ -Atom des Dreirings und dem Wolfram-substituierten  $\text{P}^{\text{D}}$ -Atom des Fünfrings vorhanden.

Die Komplexe **3** und **4** können formal als  $\text{Ni}^0$ -Verbindungen betrachtet werden, in denen das Triphosphacyclopentadienyl-Anion  $\eta^5$  und das Phosphirenyl-Kation  $\eta^3$  an das Metallzentrum koordiniert ist. Der stabilisierende Effekt des elektronenreichen  $3d^{10}$ -Ni-Zentrums auf das Phosphirenyl-Kation würde mit Ergebnissen von INDO-SCF-MO-Berechnungen an  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$  übereinstimmen, die zeigen, daß ein beträcht-

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische und analytische Daten der Verbindungen **3** und **4** [a].

3:	$^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 1.45$ (d, $^4J_{\text{PH}} = 0.9$ Hz, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.14 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\text{AB}_2\text{X}$ , $\delta = 155.4$ ( $\text{P}^{\text{A}}$ ), 145.1 ( $\text{P}^{\text{B}}$ ), -161.2 ( $\text{P}^{\text{X}}$ ), $J_{\text{PAPB}} = 51.8$ , $J_{\text{PAPX}} = 5.1$ , $J_{\text{PBAX}} = 16.0$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 32.4$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.9 ( $d$ , $J_{\text{CPX}} = 4.3$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 36.8 (Teil von $\text{AMXX}'$ ), $J_{\text{AM}} = 9.3$ , $J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'} = 9.2$ Hz ( $\text{A} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ , $\text{M} = \text{P}^{\text{A}}$ , $\text{XX}' = \text{P}^{\text{B}}$ ), 40.0 (Teil von $\text{AMXX}'$ ), $J_{\text{AM}'} = 18.5$ , $J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'} = 12.4$ Hz, $\text{A} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ , $\text{M} = \text{P}^{\text{A}}$ , $\text{XX}' = \text{P}^{\text{B}}$ ), 94.6 (d, $J_{\text{CPX}} = 70.0$ Hz, Ring-C), 178.9 (Teil von $\text{AMXY}$ ), $J_{\text{AM}} = 78.7$ , $J_{\text{AX}} + J_{\text{AY}} = 104.4$ Hz, $\Delta\delta_{\text{XY}} = 31.6$ [b]; MS (70 eV) $m/z$ (%) 458 (14) [ $M^+$ ], 358 (5) [ $M^+ - \text{C}_5\text{H}_9\text{P}$ ].
4:	$^1\text{H}$ -NMR (318 K): $\delta = 1.12$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.38 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); (248 K): $\delta = 1.08$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.26 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.47 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (253 K): $\delta = -144.7$ (d, $J_{\text{PAP}} = 22.3$ Hz, $\text{P}^{\text{A}}$ ), 86.6 (ddd, $J_{\text{PPW}} = 226.5$ , $J_{\text{PWP}} = 439.3$ , $J_{\text{PPD}} = 46.6$ Hz, $\text{P}^{\text{C}}$ ), 149.1 (dd, $J_{\text{PPD}} = 52.7$ Hz, $\text{P}^{\text{B}}$ ); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (253 K): $\delta = 31.4$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.5 (dd, $J_{\text{CP}} = 5.4$ , $J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.9 (dd, $J_{\text{CP}} = 8.9$ , $J_{\text{CP}} = 8.9$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 39.57 (dd, $J_{\text{CP}} = 15.9$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 39.61 (dd, $J_{\text{CP}} = 22.2$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 97.7 (d, $J_{\text{CP}} = 69.6$ Hz, Ring-C), 100.9 (d, $J_{\text{CP}} = 71.1$ Hz, Ring-C), 159.9 (ddd, $J_{\text{CP}} = 83.6$ , $J_{\text{CP}} = 64.3$ , $J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, Ring-C), 176.4 (dd, $J_{\text{CP}} = 78.9$ , $J_{\text{CP}} = 91.8$ Hz), 196.4 (d, $J_{\text{CP}} = 2.5$ , $J_{\text{CW}} = 126.6$ Hz, <i>cis</i> -CO), 198.8 (d, $J_{\text{CP}} = 31.0$ Hz, <i>trans</i> -CO); MS (70 eV) $m/z$ (%) 782 (17) [ $M^+$ ]; Elementaranalyse: gef.: C 38.72, H 4.71; ber.: C 38.35, H 4.63.

[a]  $^1\text{H}$ : 500 Hz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : 125.76 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : 202.6 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ . [b] Bei allen  $\text{AMXX}'$ -Spinsystemen wird  $J_{\text{XX}^{'}}$  als groß angenommen.

licher Ladungstransfer vom Metallatom auf die  $\eta^3$ -Cyclopropeylgruppe erfolgt<sup>[20]</sup>.

Die Molekülstruktur von **4**<sup>[21]</sup> (Abb. 1) bestätigt das Vorliegen des Phosphirenyl-Rings. Die beiden cyclischen Liganden

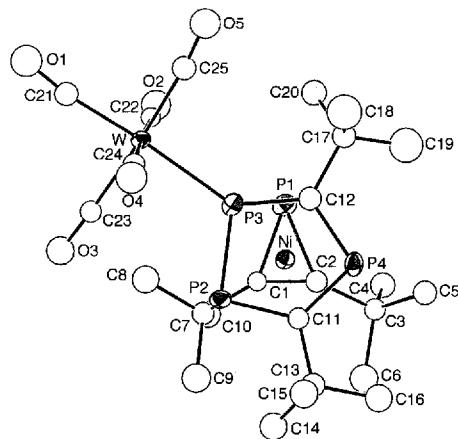


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]. Als M1 und M2 werden die Mittelpunkte des Drei- bzw. Fünfrings bezeichnet. Ni-P1 2.207(5), Ni-P2 2.397(5), Ni-P3 2.354(5), Ni-P4 2.354(5), Ni-C1 2.02(2), Ni-C2 2.04(2), Ni-C11 2.24(2), Ni-C12 2.12(2), Ni-M1 1.860, Ni-M2 1.692, W-P3 2.517(5), P1-C1 1.78(2), P1-C2 1.82(2), P2-P3 2.111(7), P2-C11 1.74(2), P4-C12 1.76(2), C1-C2 1.33(3); M1-Ni-M2 176.0, P3-W-C21 176.7(7), C1-P1-C2 43.3(8), P3-P2-C11 96.4(7), P2-P3-C12 101.6(7), C11-P4-C12 99.6(9), P1-C1-C2 70(1), P1-C2-C1 67(1).

sind im wesentlichen parallel zueinander angeordnet (Diederwinkel ca.  $4^\circ$ ), wobei die Ni-P- und Ni-C-Abstände zum  $\text{PC}_2$ -Ring deutlich kürzer als die zum  $\text{P}_3\text{C}_2$ -Ring sind, was mit den ermittelten Ni-C-Abständen in  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{Ph}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$  in Einklang ist<sup>[22]</sup>. Die kurze C1-C2-Bindung (1.33(3) Å) im  $\text{PC}_2$ -Ring von **4** deutet auf einen starken Doppelbindungscharakter hin, wie er auch im unsymmetrisch  $\eta^3$ -koordinierten Cyclopropenyl-Kation in  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{Ph}_3)(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6^-$  gefunden wurde<sup>[23]</sup>. Berechnungen von Maclagen am einfachsten Phosphirenyl-

Kation  $\text{PC}_2\text{H}_2^+$  ergaben optimierte Lagen für C-C (1.340 oder 1.350 Å) und P-C-Bindungen (1.703 oder 1.728 Å) auf dem HF/6-31G\*- bzw. auf dem MP3/6-31G\*-Niveau<sup>[24]</sup>. Der aromatische Charakter des freien Phosphirenyl-Kations wird durch ab-initio-Rechnungen von Laali et al. bestätigt, die auch Hinweise auf ein beständiges Phosphirenyl-Kation bei tiefer Temperatur in einer als  $(\text{Ph}/\text{Bu}_2\text{P})^+[\text{B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4]^-$ <sup>[25]</sup> formulierten Verbindung erhalten haben.

Die geringfügig kürzere C-C-Bindung (1.33(3) Å) und die verlängerten P-C-Bindungen (1.78(2) und 1.82(2) Å) im Dreiring von **4** weisen auf eine unvollständige Ladungsdelokalisierung hin, wenn man sie mit den Werten der theoretischen Modelle des freien Liganden vergleicht, obwohl der Einfluß eines gebundenen Übergangsmetallkomplexfragments auf den freien Liganden nicht geklärt ist. Der Ni-P1-Abstand (2.207(5) Å) in **4** entspricht nahezu der mittleren Ni-P-Bindungslänge, die von Scherer et al.<sup>[15]</sup> in  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3t\text{Bu}_2)]$  ermittelt wurde. Bemerkenswerterweise ist das P1-Atom des Dreirings in **4** dem P3-Atom des Fünfrings am nächsten, was darauf schließen läßt, daß die große  $J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante zwischen dicsen Kernen eventuell eine räumliche Komponente (through space) ähnlich wie bei  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2t\text{Bu}_2)_2]$ <sup>[12]</sup> aufweist.

#### Arbeitsvorschrift

- 3: Im Elektronenstrahl (400 W) verdampftes Nickel (0.99 g) wurde mit einem Überschluß an  $t\text{BuCP}$  (20 g) bei 77 K innerhalb von 2.5 h cokondensiert. Der Rückstand wurde mit Petrolether (40–60°) von der Glaskugel gewaschen und durch eine Celite-Schicht filtriert, um kolloidales Metall zu entfernen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man ein dunkles Öl, das mit Petrolether (40–60°) extrahiert und anschließend an Aluminiumoxid (4% m/m  $\text{H}_2\text{O}$ ) mit Petrolether (40–60°) als Eluent chromatographiert wurde. So erhielt man **3** als Öl (ca. 0.2 g, 3%) und **5** (0.2 g, 3%) analysenrein nach dem Umkristallisieren in Pentan. Spektroskopische Daten siehe Tabelle 1.
- 4: Zu  $[\text{W}(\text{CO})_6(\text{thf})]$ , in situ erzeugt aus  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  (0.10 g) in 25 mL THF, wurde ca. 0.05 g **3** gegeben und die Mischung 4 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, wobei ein dunkles Öl entstand. Nach der Extraktion des Öls in Petrolether (40–60°) und anschließender chromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel 60 GF<sub>254</sub> mit Petrolether (40–60°) als Eluent erhielt man nach Entfernen des Lösungsmittels **4** als mikrokristallines Pulver. Umkristallisierung aus Pentan (223 K) lieferte analysenreines **4** (0.05 g, 58%); spektroskopische Daten siehe Tabelle 1.

Eingegangen am 20. Juni 1994 [Z 7052]

- [1] K. S. Forgers, H. Hogeweij, R. F. Kingma, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 643.  
[2] R. Breslow, L. A. Deuring, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1345.  
[3] A. Marinetti, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4700.  
[4] F. Mathey, A. Marinetti, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 533.  
[5] J. C. Barthélat, G. Tringuier, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3785.  
[6] B. Deschamps, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4595.  
[7] O. Wagner, M. Ehle, M. Birkel, J. Hoffmann, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1207.  
[8] M. Regitz, H. Memmesheimer, J. Hoffmann, M. Ehle, *Workshop on Actual Developments in Low Coordination Phosphorus Chemistry*, Palaiseau, Frankreich, März 1992.  
[9] M. Gordon, P. Boudjouk, F. Anwain, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4972.  
[10] F. Mathey, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 993.  
[11] F. G. N. Cloke, K. R. Flower, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 489.  
[12] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1946.  
[13] F. G. N. Cloke, K. R. Flower, J. F. Nixon, D. M. Vickers, unveröffentlicht.  
[14] T. Wetting, G. Wolmershäuser, P. Binger, M. Regitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1541.  
[15] O. J. Scherer, T. Dave, J. Braun, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, C20.  
[16] R. Bartsch, A. Gelessus, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, C10.  
[17] R. Bartsch, D. Carmichael, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, G. J. D. Sillett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1615.  
[18] P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, G. J. D. Sillett, *Nouv. J. Chim.* **1989**, *13*, 353.  
[19] J. F. Nixon, G. J. D. Sillett, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 237.  
[20] D. W. Clack, K. D. Warren, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *149*, 401.

[21] a) Kristalldaten von **4**:  $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{NiO}_3\text{P}_4\text{W}$ ,  $M = 783.0$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 9.415(4)$ ,  $b = 12.021(9)$ ,  $c = 13.964(4)$  Å,  $\alpha = 78.31(4)$ ,  $\beta = 81.66(3)$ ,  $\gamma = 86.51(5)$ ,  $V = 1530(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.70 \text{ g cm}^{-3}$ , ( $\text{MoK}\alpha$ ) =  $46.9 \text{ cm}^{-1}$ , CAD4; 4241 gemessene Reflexe, 3448 beobachtete ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.072$ ,  $R_w = 0.089$  ( $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ) für 175 Parameter. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[22] R. M. Tuggle, D. L. Weaver, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1504.

[23] C. Mealli, S. Midoli, S. Moneti, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 931.

[24] R. G. A. R. MacLagan, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *163*, 349.

[25] M. Regitz (Universität Kaiserslautern), K. K. Laali (Kent State University, OH, USA), persönliche Mitteilung, 1994.

#### Eine einfache und schnelle vicinale Dihydroxylierung von Alkenen mit katalytischen Mengen Rutheniumtetraoxid\*\*

Tony K. M. Shing\*, Vincent W.-F. Tai und Eric K. W. Tam

Rutheniumtetraoxid hat sich als Oxidationsmittel bei der Umwandlung organischer funktioneller Gruppen bewährt<sup>[1]</sup>. 1981 stellten Sharpless et al.<sup>[2]</sup> eine verbesserte Methode zur Spaltung von Alkenen und zur Oxidation einer Reihe von funktionellen Gruppen vor. Mit katalytischen Mengen Rutheniumtetraoxid und stöchiometrischen Mengen (>2 Äquiv.) Natriummetaperiodat in einem zweiphasigen Lösungsmittelsystem ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ <sup>[3]</sup> und  $\text{H}_2\text{O}$  im Verhältnis 2:2:3) lassen sich nicht nur Alkene<sup>[2, 4]</sup> und Diole<sup>[5]</sup> oxidativ spalten, diese Bedingungen sind gleichermaßen für die Oxidation von primären Alkoholen<sup>[6]</sup>, Phenyl<sup>[2, 7]</sup>, Furan<sup>[8]</sup> und Thiophenringen<sup>[8a]</sup> zu Carbonsäuren, von Ethern zu Estern<sup>[2, 9]</sup>, von Acetylenen zu 1,2-Diketonen<sup>[10]</sup> und von cyclischen Sulfiten zu cyclischen Sulfaten<sup>[11]</sup> geeignet. Die Dihydroxylierung<sup>[12]</sup> von Olefinen mit  $\text{RuO}_4$  gelang hingegen bisher nicht in akzeptablen Ausbeuten<sup>[13]</sup>. Wir berichten hier über eine einfache und schnelle Synthese von vicinalen *cis*-Diolen aus Alkenen mit katalytischen Mengen  $\text{RuO}_4$ , eine Erweiterung der Sharpless'schen Methodik.

In einem zweiphasigen Lösungsmittelsystem aus Ethylacetat, Acetonitril und Wasser (im Verhältnis 3:3:1) gelingt in Anwesenheit von 0.07 Moläquiv.  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und 1.5 Moläquiv.  $\text{NaIO}_4$  bei 0 °C eine sehr schnelle Dihydroxylierung (innerhalb von Minuten) von Alkenen in guten Ausbeuten. Unsere Ergebnisse (Tabelle 1) belegen, daß dieses Verfahren auf eine Vielzahl von Alkenen anwendbar ist. Einfache Olefine (Beispiele 1–4) sind besonders reaktiv, so daß die Umsetzungen innerhalb von 30 s abgeschlossen sind. Die C-C-Doppelbindung in Allylacetaten, Allylbenzylethern sowie  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen und Estern wird gleichfalls innerhalb von Minuten *cis*-dihydroxyliert. Es scheint, daß elektronenziehende Gruppen in Konjugation oder in Nachbarschaft zur C-C-Doppelbindung die Reaktion etwas verlangsamen. Aber auch diese vicinalen Hydroxylierungen sind immer noch sehr schnell („Blitz-Dihydroxylierung“). Bemerkenswert ist die Diastereoselektivität der Dihydroxylierung von Cyclohexenylacetat: ca. 10:1 zugunsten des

[\*] Dr. T. K. M. Shing, V. W.-F. Tai, E. K. W. Tam  
Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong  
Shatin, Hong Kong  
Telefax: Int. + 852/603-5057

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Croucher Foundation gefördert. Wir danken S. Y. Tong für seine technische Unterstützung.