

## Experimentelles

Stöchiometrische Gemische (0.500 g) von Re (bis 325 mesh, Cerac), Q (S: bis 100 mesh; Aldrich; Se: bis 325 mesh, Strem),  $\text{ReCl}_5$  (bis 40 mesh, Cerac) und  $\text{MCl}$  ( $\text{TiCl}_3$ ; Strem,  $\text{CsCl}$ ; Baker, zwei Tage bei  $200^\circ\text{C}$  getrocknet) wurden unter reinem  $\text{N}_2$  gründlich vermörtelt und in Quarzampullen (Innendurchmesser  $\times$  Außen-durchmesser  $\times$  Höhe:  $7 \times 10 \times 120$  mm) unter Vakuum eingeschmolzen. Die Reaktionen wurden bei  $900^\circ\text{C}$  7000 min durchgeführt, das Gemisch dann mit  $0.2^\circ\text{C}$  pro min auf  $500^\circ\text{C}$  abgekühlt und dann an die Luft gebracht. Identität und Reinheit der Produkte wurden durch den Vergleich der gemessenen Pulver-Röntgendiffraktogramme (Scintag XDS-2000,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) mit den aus Einkristallröntgendiffraktogrammen berechneten überprüft. Proben mit großen Kristallflächen wurden mit einer Elektronen-Mikrosonde (Electron Microprobe Analysis, EMPA) analysiert (Cameca MBX mit einem wellenlängendiffusiven Spektrometer Tracor Northern TN-1310).  $\text{TiRe}_6\text{Se}_8\text{Cl}_3$  (EMPA:  $\text{Ti}_{0.95(1)}\text{Re}_{6.00(4)}\text{Se}_{8.31(7)}\text{Cl}_{2.90(8)}$ ) bildet schwarze hexagonale Prismen, die keine Einkristalle sind, sondern aus vielen leicht fehlgepaßt gestapelten Plättchen bestehen. Unter beträchtlichen Schwierigkeiten wurde eines dieser Plättchen mit einer Rasierklinge von einem Stapel entfernt und röntgenographisch untersucht. Die Synthesen von  $\text{Ti}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$  (kleine schwarze Parallelepipeden) und  $\text{Ti}_5\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_7$  (EMPA:  $\text{Ti}_{4.70(4)}\text{Re}_{6.00(5)}\text{Se}_{8.21(1)}\text{Cl}_{6.80(6)}$ ; große, unregelmäßige rote Blöcke) ergaben sehr kleine Ausbeuten (typischerweise 5 bzw.  $10\text{ mg}$  mechanisch aussortierte Kristalle), die Hauptprodukte waren  $\text{TiRe}_6\text{Se}_8\text{Cl}_3$  und  $\text{TiCl}$ . Versuche, die Ausbeuten zu verbessern, indem die Reaktionsbedingungen variiert oder Transportreagentien zugesetzt wurden, waren erfolglos. Rotes  $\text{Ti}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$  und schwarzes  $\text{Cs}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$  kristallisierten beide in dichten Bündeln von dünnen Nadeln.  $\text{Ti}_5\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_7$  (EMPA:  $\text{Ti}_{4.72(4)}\text{Re}_{6.00(7)}\text{Se}_{7.93(8)}\text{Cl}_{6.81(1)}$ ) und  $\text{Cs}_5\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_7$  (EMPA:  $\text{Cs}_{5.10(6)}\text{Re}_{6.01(1)}\text{Se}_{7.88(6)}\text{Cl}_{6.75(6)}$ ) liegen als dicke hexagonale orangefarbene bzw. gelborange Platten vor.  $\text{Cs}_5\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_7$  ergibt in verdünnter  $\text{HCl}$  (aq) und  $\text{EtOH}/\text{HCl}$  (aq) eine hellgelbe Lösung.

Eingegangen am 12. September 1994 [Z 7309]

**Stichworte:** Cluster · Festkörperchemie · Rheniumverbindungen

- [1] S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 840.
- [2] O. M. Yaghhi, M. J. Scott, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4778. Für eine genaue Analyse der Struktur dieser und verwandter Phasen siehe: A. Perrin, M. Sergent, *New J. Chem.* **1988**, *12*, 337.
- [3] Es gibt nur drei Berichte über Clusterexzisionen aus dreidimensional verknüpften Feststoffen: F. Stollmaier, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 168; F. Rogel, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8198; C. E. Runyan, T. Hughbanks, *ibid.* **1994**, *116*, 7909.
- [4] Der Zusammenhang zwischen dem Einbau von Ionen und der Dimensionalität ist insbesondere bei den Strukturen gewisser Metallchalkogenide erkannt worden: M. G. Kanatzidis, Y. Park, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 99; E. A. Axtell, J.-H. Liao, Z. Pikramenou, Y. Park, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12191; Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *Comments Inorg. Chem.* **1993**, *14*, 229.
- [5] Die hier verwendete Notation folgt der Definition von H. Schäfer und H. G. Schnerring: *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 833.
- [6] L. Leduc, A. Perrin, M. Sergent, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 1503.
- [7] Kristallographische Daten:  $\text{TiRe}_6\text{Se}_8\text{Cl}_3$ :  $P\bar{I}$ ,  $a = 8.885(4)$ ,  $b = 8.978(4)$ ,  $c = 11.039(5)$  Å,  $\alpha = 109.66(3)$ ,  $\beta = 90.21(4)$ ,  $\gamma = 94.74(4)^\circ$ ,  $V = 826.0(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\mu = 71.58$  mm<sup>-1</sup>,  $R = 0.1021$ ,  $R_w = 0.0999$ ;  $\text{Ti}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$ :  $P\bar{I}$ ,  $a = 6.569(3)$ ,  $b = 8.764(4)$ ,  $c = 8.8873(3)$  Å,  $\alpha = 85.09(3)$ ,  $\beta = 82.31(3)$ ,  $\gamma = 69.18(3)^\circ$ ,  $V = 427.8(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\mu = 71.15$  mm<sup>-1</sup>,  $R = 0.0810$ ,  $R_w = 0.0803$ ;  $\text{Ti}_5\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_7$ :  $P\bar{I}$ ,  $a = 6.360(3)$ ,  $b = 8.777(3)$ ,  $c = 16.363(3)$  Å,  $\alpha = 94.85(2)$ ,  $\beta = 92.70(3)^\circ$ ,  $\gamma = 96.39(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu = 59.30$  mm<sup>-1</sup>,  $R = 0.0799$ ,  $R_w = 0.0778$ ;  $\text{Cs}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$ :  $P\bar{I}$ ,  $a = 6.531(2)$ ,  $b = 9.128(4)$ ,  $c = 10.005(5)$  Å,  $\alpha = 107.80(4)$ ,  $\beta = 105.38(3)$ ,  $\gamma = 102.78(3)^\circ$ ,  $V = 517.0(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\mu = 53.03$  mm<sup>-1</sup>,  $R = 0.1397$ ;  $\text{Ti}_5\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_7$ :  $R\bar{3}c$ ,  $a = 9.397(3)$ ,  $c = 51.895(23)$  Å,  $Z = 6$ ,  $\mu = 69.34$  mm<sup>-1</sup>,  $R = 0.0668$ ,  $R_w = 0.0637$ ;  $\text{Ti}_5\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_7$ :  $R\bar{3}c$ ,  $a = 9.312(2)$ ,  $c = 50.823(15)$  Å,  $Z = 6$ ,  $\mu = 61.34$  mm<sup>-1</sup>,  $R = 0.0670$ ,  $R_w = 0.0635$ ;  $\text{Cs}_5\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_7$ :  $R\bar{3}c$ ,  $a = 9.742(2)$ ,  $c = 53.479(17)$  Å,  $Z = 6$ ,  $\mu = 32.01$  mm<sup>-1</sup>,  $R = 0.0585$ ,  $R_w = 0.0523$ . – Die Daten wurden bei 223 K (295 K für  $\text{Ti}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$ ) auf einem Nicolet-P3f-Diffraktometer gemessen;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å), Graphitmonochromator. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden mit Hilfe von Fourier-Differenzkarten gelöst und durch eine Folge von Durchgängen, in denen die Matrix durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt wurde (SHELXTL PLUS), verfeinert ( $F_0 > 6\sigma F_0$ ). Alle Verbindungen absorbieren Röntgenstrahlen stark; eine empirische Korrektur (XEMP), die auf azimutalen Abtastungen von  $\psi$  beruht, wurde auf jeden Datensatz angewendet. Bei den rhomboedrischen Kristallen erwies sich diese Korrektur als ausreichend, wenn sie mit dem Sammeln von überzähligen Daten zur Mittelung der Intensität der äquivalenten Reflexe verbunden wurde. Das Fehlen von (nicht-Friedelschen) äquivalenten Daten für trikline Kristalle führte jedoch zu remanenten Absorptionseffekten; als Folge davon können die Se- und Cl-Positionen in  $\text{TiRe}_6\text{Se}_8\text{Cl}_3$  und zwei S-Positionen

in  $\text{Ti}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$  nicht anisotrop verfeinert werden. Die Struktur von  $\text{Cs}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$  wurde gelöst, konnte aber nicht zufriedenstellend verfeinert werden. Eine analytische Absorptionskorrektur (sechs Kristallflächen wurden als  $\{100\}$ ,  $\{010\}$  und  $\{001\}$  indiziert) wurde erfolgreich auf  $\text{Ti}_2\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_4$  angewendet. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerorschungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58636 angefordert werden.

- [8] Alternativ dazu kann die dreidimensionale Struktur von  $\text{Re}_6\text{S}_9$  ( $\equiv [\text{Re}_6\text{S}_6^2\text{S}_{7/2}^{+}]^{\text{S}_{2/2}^{-1}}\text{Cl}_{4/2}^{+}$ ) als Ausgangssubstanz für die  $[\text{Re}_6\text{S}_6]^{2+}$ -haltigen Phasen dienen: C. Fischer, S. Fiechter, H. Tributsch, G. Reck, B. Schultz, *Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1652.
- [9] Kleinere monovalente Kationen  $M^1$  sind bedeutend weniger effizient.
- [10] Die  $M^1$ -Kationen weisen in allen sieben neuen Phasen komplexe Koordinationsumgebungen auf, die sowohl Q als auch Cl enthalten.
- [11] A. Perrin, L. Leduc, M. Sergent, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 919.
- [12] Ähnliche Austauschreaktionen sind mit  $\text{Ti}_2\text{Re}_6\text{Se}_{12}$  durchgeführt worden: G. Huan, M. Greaney, M. Greenblatt, G. Liang, M. Croft, *Solid State Ionics* **1989**, *32*, 134.
- [13] Auch Feststoffe, die isolierte  $[\text{Re}_6\text{S}_4]^{10-}$ -Cluster enthalten, sind kürzlich beschrieben worden: W. Bronger, M. Kanert, M. Loevenich, D. Schmitz, Z. Anorg. Allg. Chem. **1993**, *619*, 2015.

## 2,4-Di-*tert*-butyl-1 $\lambda^3$ ,3 $\lambda^3$ -diphosphinine: gezielte Synthese an Eisen(0) und oxidative Freisetzung\*\*

Dieter Böhm, Falk Knoch, Susanne Kummer, Uwe Schmidt und Ulrich Zenneck\*

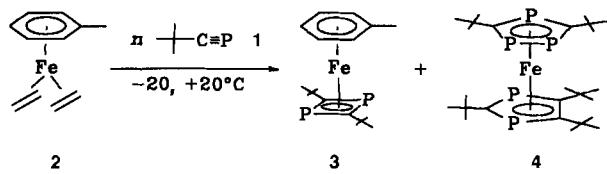
Professor Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet

Dreibindige Phosphoratome und CR-Fragmente sind isovalenzelektronische Bausteine, die in vielen phosphororganischen Verbindungen gleichwertige Plätze einnehmen können. Das gilt auch für Heteroarene, deren einfachster Vertreter, das  $\lambda^3$ -Phosphinin (Phosphabenzol), als unsubstituierter Grundkörper<sup>[1]</sup> ebenso bekannt ist wie in Form zahlreicher Substitutionsprodukte<sup>[2]</sup>. Komplexchemisch können Phosphinines als  $\sigma$ -Liganden mit dem freien Elektronenpaar des Phosphors binden und als cyclische  $\eta^6$ -Liganden fungieren<sup>[2]</sup>. Von den drei möglichen Diphosphinin-Isomeren wurde bislang nur das 2,3,5,6-Tetrakis(trifluormethyl)-1 $\lambda^3$ ,4 $\lambda^3$ -diphosphinin in Lösung hergestellt und spektroskopisch charakterisiert<sup>[3]</sup>. Auch für phosphorreiche Benzolanaloga sind die Daten spärlich. Ein Cyclo-trimerisationsprodukt des *tert*-Butylphosphphaetins **1**<sup>[4]</sup> konnte als  $\pi$ -komplexiertes Triphosphadewarbenzol charakterisiert werden<sup>[5]</sup>, ein zweites wurde als ebenfalls komplexiertes 1,3,5-Triphosphinin aufgefaßt<sup>[6]</sup>, der Nachweis dafür steht aber noch aus<sup>[7]</sup>. Wir berichten hier über eine ergiebige Synthese von 1 $\lambda^3$ ,3 $\lambda^3$ -Diphosphininen in der Koordinationssphäre von Eisen(0) durch [2 + 2 + 2]-Cycloaddition zweier Phosphaalkine und eines terminalen Alkins sowie über die Freisetzung der 1 $\lambda^3$ ,3 $\lambda^3$ -Diphosphinine unter oxidativen Bedingungen.

[\*] Prof. Dr. U. Zenneck, Dipl.-Chem. D. Böhm, Dr. F. Knoch, Dipl.-Chem. S. Kummer, Dipl.-Chem. U. Schmidt  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/85-7367

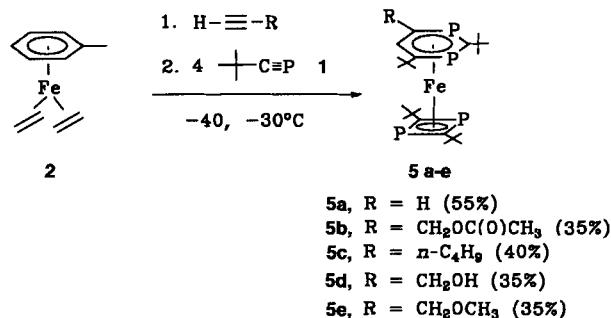
[\*\*] Reaktive  $\pi$ -Komplexe der elektronenreichen Übergangsmetalle, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. D. Sellmann für die Meßzeit am Röntgendiffraktometer. – 13. Mitteilung: C. Brodt, S. Niu, H. Pritzkow, M. Stephan, U. Zenneck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 283.

Setzt man Bis( $\eta^2$ -ethen)( $\eta^6$ -toluol)eisen **2**<sup>[8]</sup> bei höchstens Raumtemperatur mit *tert*-Butylphosphaethin **1** um, findet neben der Cyclodimerisierung von **1** zum koordinierenden 1,3-Diphosphet in ( $\eta^4$ -2,4-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphet)( $\eta^6$ -toluol)eisen **3** eine überraschende Fünfringbildung statt. Diese führt zu einem Pentaphosphaferrocen, dem Penta-*tert*-butyl-(1,2,4-tri-



phospholyl)(1,3-diphospholyl)eisen **4**, wozu mindestens ein Phosphaalkin an der Dreifachbindung gespalten werden muß<sup>[9]</sup>. Dabei wird die Cyclotrimerisierung des Phosphaalkins **1** vermieden, die bei der Reaktion von **2** mit Alkinen die Hauptprodukte liefert<sup>[10]</sup>.

Läßt man **2** bei  $-40^\circ\text{C}$  mit Ethin oder bei  $-30^\circ\text{C}$  mit terminalen Alkinen und anschließend mit **1** reagieren, wird die Fünfringbildung unterdrückt und man erhält neben wenig **3** und **4**, die stabilen Sandwichkomplexe **5a–e**, die 2,4-Di-*tert*-butyl-



1 $\lambda^3$ ,3 $\lambda^3$ -diphosphinine und 2,4-Di-*tert*-butyl-1 $\lambda^3$ ,3 $\lambda^3$ -diphosphet als Liganden enthalten. Gibt man zunächst **1** zu **2** und erst danach das Alkin zum Reaktionsgemisch, entstehen die gleichen Produkte, doch die Ausbeuten an **5a–e** sind deutlich niedriger. Die [2 + 2 + 2]-Cycloaddition von zwei Molekülen **1** und einem Molekül Ethin oder eines der anderen Alkine ist in zweifacher Hinsicht regiospezifisch: Es werden ausschließlich 1,3-Diphosphinine gebildet, nicht jedoch 1,4-Derivate, und der mit dem Alkin eingeführte Substituent befindet sich ebenso ausschließlich jeweils in der dem P-Atom benachbarten Position. Die Reaktion versagt mit 3,3-Dimethylbutin und internen Alkinen; funktionelle Gruppen der 1-Alkine, wie Hydroxy, Ether oder Ester, werden toleriert.

Nach den spektroskopischen Daten (Tabelle 1) und den Ein-kristall-Röntgenstrukturanalysen von **5a** (Abb. 1) und **5b**<sup>[11]</sup>, handelt es sich bei den  $\eta^6$ -komplexierten 1,3-Diphosphininen um weitgehend planare Sechsring-Heteroarene. (Die Abweichungen der Ringatome von den besten Ebenen der 1,3-Diphosphinine betragen +3.1 pm bis  $-1.9$  pm für **5a** und +1.8 bis  $-1.6$  pm für **5b**.) Die Daten stimmen gut mit denen  $\eta^6$ -komplexierten Phosphininen überein<sup>[1,2]</sup>. Überraschend groß ist der Abstand zwischen den beiden sp<sup>2</sup>-Ring-C-Atomen C3 und C4 in **5a**, der mit 151 pm ebenso groß ist wie die C4-C20-Einfachbindungsänge. Für **5b** hingegen ist der Abstand C3-C4 mit 142 pm im Erwartungsbereich. Die Ursache für den großen C-C-Abstand im Ring von **5a** ist noch unklar.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **5a**, **b** und **6a**, **b** [a].

**5a:** Alle NMR-Spektren im Grenzfall des langsam Austausches <sup>1</sup>H-NMR (269.60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 243 K, TMS):  $\delta$  = 1.55 (s, 18 H, Me an C10 und C20) 0.86 (s, 9 H, Me an C30), 1.07 (s, 9 H, Me an C40), 5.53 (ddd, 1 H, H an C2,  $J(H,H)$  = 9.4,  $J(H,P)$  = 35.5,  $J(H,P)$  = 0.7 Hz), 6.10 (ddd, 1 H, H an C3,  $J(H,P)$  = 5.5,  $J(H,P)$  = 8.5 Hz); <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (109.37 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 295 K, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(ext.)):  $\delta$  = 10.8 (ddd, 1 P, P2,  $J(P,P)$  = 12.4,  $J(P,P)$  = 8.7,  $J(P,P)$  = 5.4 Hz), 27.8 (d, 1 P, P1,  $J(P,P)$  = 12.4 Hz), 30.7 (br., 1 P, P4), 40.0 (br., 1 P, P3); <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (67.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 34.8 (t, Me an C10,  $J(C,P)$  = 19.7 Hz), 32.8 (d, Me an C20,  $J(C,P)$  = 16.9 Hz), 30.8 (s, Me an C30), 33.3 (s, Me an C40), 40.7 (t, C10,  $J(C,P)$  = 36.7 Hz), 39.0 (d, C20,  $J(C,P)$  = 38.4 Hz), 35.2 (t, C30,  $J(C,P)$  = 11.3 Hz), 35.7 (t, C40,  $J(C,P)$  = 11.3 Hz), 133.5 (dd, C1,  $J(C,P)$  = 73.3,  $J(C,P)$  = 84.6 Hz), 122.8 (dd, C4,  $J(C,P)$  = 71.1,  $J(C,P)$  = 4.5 Hz), 101.5 (t, C5,  $J(C,P)$  = 57.5 Hz), 107.9 (t, C6,  $J(C,P)$  = 57.5 Hz), 90.7 (dd, C2, C2,  $J(C,P)$  = 62.1,  $J(C,P)$  = 3.1 Hz), 91.3 (t, C3,  $J(C,P)$  = 8.5 Hz); EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%): 482 (73) [ $M^+$ ], 28 (100).

**5b:** <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K, TMS):  $\delta$  = 1.00 (s, 18 H, 2 tBu), 1.55 (s, 9 H, tBu), 1.65 (s, 9 H, tBu), 2.10 (s, CH<sub>3</sub>), 5.15 (d, 2 H, CH<sub>2</sub>,  $J(H,P)$  = 14.0 Hz), 7.00 (t, 1 H, H an C3,  $J(H,P)$  = 6.0 Hz); <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (109.37 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(ext.)):  $\delta$  = 14.1 (d, 1 P, P2,  $J(P,P)$  = 18.22 Hz, 16.1 (d, 1 P, P1), 35.0 (s, 2 P, P3 und P4); <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (67.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K, TMS):  $\delta$  = 22.0 (s, C9), 31.5 (d, Me an C20,  $J(C,P)$  = 11.3 Hz), 33.0 (s, Me an C30 und C40), 35.5 (t, Me an C10,  $J(C,P)$  = 19.9 Hz), 36.5 (d, C30 und C40,  $J(C,P)$  = 11.3 Hz), 39.5 (d, C20,  $J(C,P)$  = 19.8 Hz), 42.0 (t, C10,  $J(C,P)$  = 22.6 Hz), 73.0 (d, C7,  $J(C,P)$  = 19.6 Hz), 97.0 (s, C8), 102.0 (dd, C4,  $J(C,P)$  = 63.9,  $J(C,P)$  = 7.5 Hz), 111.0 (t, C3,  $J(C,P)$  = 25.3 Hz), 127.0 (dd, C2, C2,  $J(C,P)$  = 73.9,  $J(C,P)$  = 3.1 Hz), 137.0 (dd, C1,  $J(C,P)$  = 82.1,  $J(C,P)$  = 73.9 Hz); EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%): 554 (98) [ $M^+$ ], 354 (100) [ $M^+ - (tBuCP_2)$ ].

**6a:** <sup>1</sup>H-NMR (269.60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K, TMS):  $\delta$  = 1.52 (d, 9 H, Me an C20,  $J(H,P)$  = 1.5 Hz), 1.67 (t, 9 H, Me an C10,  $J(H,P)$  = 1.5 Hz), 8.06 (ddd, 1 H, H an C3,  $J(H,P)$  = 11.1,  $J(H,P)$  = 6.8,  $J(H,H)$  = 11.1 Hz), 8.78 (ddd, 1 H, H an C2,  $J(H,P)$  = 41.8,  $J(H,P)$  = 4.3,  $J(H,H)$  = 11.1 Hz); <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (109.37 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(ext.)):  $\delta$  = 220.2 (d, P2,  $J(P,P)$  = 24.7 Hz), 237.9 (d, P1,  $J(P,P)$  = 24.7 Hz); <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (67.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K, TMS):  $\delta$  = 33.0 (d, 3 C, C21, C22 und C23,  $J(C,P)$  = 12.2 Hz), 35.4 (t, C11, C12 und C13,  $J(C,P)$  = 13.0 Hz), 40.0 (d, C20,  $J(C,P)$  = 24.4 Hz), 43.1 (d, C10,  $J(C,P)$  = 20.5 Hz), 129.9 (dd, C3,  $J(C,P)$  = 13.5,  $J(C,P)$  = 9.9 Hz), 150.7 (dd, C2, C2,  $J(C,P)$  = 51.8,  $J(C,P)$  = 15.2 Hz), 181.2 (dd, C2, C2,  $J(C,P)$  = 63.9,  $J(C,P)$  = 18.3 Hz), 217.1 (dd, C1,  $J(C,P)$  = 76.9,  $J(C,P)$  = 70.8 Hz).

**6b:** <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K, TMS):  $\delta$  = 1.89 (t, 9 H, Me an C20,  $J(H,P)$  = 6.0 Hz), 1.73 (t, 9 H, Me an C10,  $J(H,P)$  = 8.0 Hz), 2.08 (s, 3 H, Me an C9), 5.47 (dd, 2 H, an C7,  $J(H,P)$  = 14.0,  $J(H,P)$  = 4.0 Hz), 8.03 (t, 1 H an C3,  $J(H,P)$  = 8.0 Hz); <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (109.37 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(ext.)):  $\delta$  = 222.5 (d, P2,  $J(P,P)$  = 21.0 Hz), 235.5 (d, P2,  $J(P,P)$  = 21.0 Hz); <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (67.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K, TMS):  $\delta$  = 20.0 (s, C9), 31.0 (d, C21, C22 und C23,  $J(C,P)$  = 12.2 Hz), 34.0 (t, C11, C12 und C13,  $J(C,P)$  = 12.9 Hz), 39.0 (d, C20,  $J(C,P)$  = 22.9 Hz), 42.0 (t, C10,  $J(C,P)$  = 21.3 Hz), 69.0 (d, C7,  $J(C,P)$  = 47.3 Hz), 131.0 (t, C3,  $J(C,P)$  = 10.7 Hz), 160.0 (dd, C4,  $J(C,P)$  = 50.3,  $J(C,P)$  = 15.2 Hz), 169.0 (s, C8), 181.0 (dd, C2,  $J(C,P)$  = 64.0,  $J(C,P)$  = 15.2 Hz), 216.0 (dd, C1,  $J(C,P)$  = 76.2,  $J(C,P)$  = 70.1 Hz).

[a] Numerierung der Atome wie in Abb. 1 angegeben.

Die NMR-Spektren (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) der Verbindung **5a** sind temperaturabhängig, da die Rotation der beiden mit je zwei *tert*-Butylsubstituenten versehenen cyclischen Liganden gehindert ist. Die Rotationsbarriere  $\Delta G_{rot}^\ddagger$  beträgt 55 kJ mol<sup>-1</sup>. Bei **5b–e** wurden hingegen nur Spektren im Grenzfall des raschen Austausches. Erst unterhalb  $-80^\circ\text{C}$  tritt bei einigen Signalen eine Linienverbreiterung auf:  $\Delta G_{rot}^\ddagger$  ist somit kleiner als 30 kJ mol<sup>-1</sup>. Dies kann auf die Wechselwirkung zwischen den Substituenten R und einer *tert*-Butylgruppe des Diphosphets zurückgeführt werden. **5a–e** und **3** sind strukturaloge Komplexe, bei denen die hier erstmalig beschriebenen Diphosphinine und Toluol gleichwertige Plätze einnehmen. Dementsprechend ähneln sich die spektroskopischen Eigenschaften dieser Komplexe<sup>[9]</sup>. Ein großer Unterschied besteht aber im Redoxverhalten: Während sich **3** elektrochemisch reversibel oxidieren und in der Kälte auch reduzieren läßt, sind Anionen und Kation von **5a** so kurzlebig, daß sie bezüglich der Zeitskala der Cyclovoltammetrie auch in der Kälte vollständig abgebaut werden<sup>[12]</sup>. Hinweise auf die Existenz der Ionen **5<sup>+</sup>** und **5<sup>-</sup>** wurden nur in

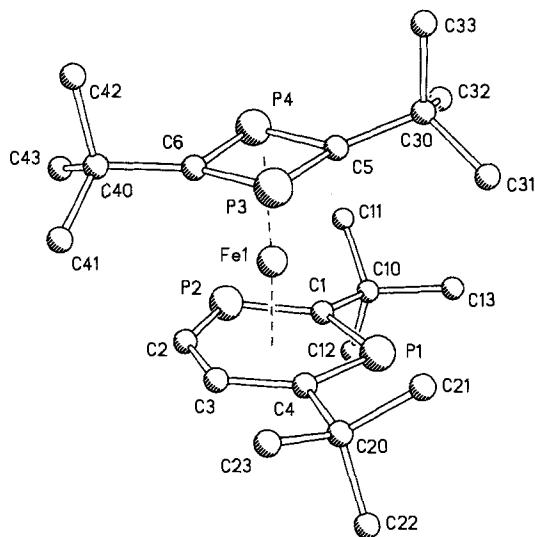
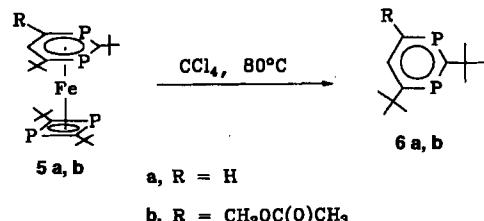


Abb. 1. Struktur von **5a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe-P1 2.388(5), Fe-P2 2.387(6), Fe-P3 2.288(5), Fe-P4 2.306(5), Fe-C1 2.218(14), Fe-C2 2.163(17), Fe-C3 2.223(16), Fe-C4 2.173(15), Fe-C5 2.166(16), Fe-C6 2.110(14), P1-C1 1.738(16), P1-C4 1.763(16), P2-C1 1.760(15), P2-C2 1.769(17), P3-C5 1.769(17), P3-C6 1.770(15), P4-C5 1.782(17), P4-C6 1.774(17), C1-C10 1.584(23), C2-C3 1.436(23), C3-C4 1.510(22), C4-C20 1.519(23), C5-C30 1.524(24), C6-C40 1.542(20), C1-P1-C4 105.7(7), C1-P2-C2 103.0(8), C5-P3-C6 80.9(8), C5-P4-C6 80.5(7), P1-C1-P2 131.0(10), P2-C2-C3 131.8(13), C2-C3-C4 120.8(14), P1-C4-C3 127.5(12), P3-C5-P4 99.1(9), P3-C6-P4 99.3(7).

ESR-spektroskopisch verfolgten Redoxexperimenten erhalten. Einen ähnlichen Unterschied hat man beim Vergleich von Ferrocen mit den Pentaphosphaferrrocenderivaten **4**<sup>[13]</sup> und (Pentamethylcyclopentadienyl)(pentaphospholy)eisen<sup>[14]</sup> festgestellt, die beide kein stabiles Kation liefern, während das Ferrocenium-Ion als Salz isoliert werden kann.

Hinsichtlich des Mechanismus gehen wir davon aus, daß einer oder beide Ethenliganden von **2** zunächst durch das Alkin verdrängt werden. Anschließend werden schrittweise vier Moleküle **1** addiert und der Toluolligand abgespalten. Die beiden Heterocyclen werden wahrscheinlich über Ferraphospha- bzw. Ferradiphosphacyclopentadien-Zwischenstufen gebildet. Stabile Cycloadditionsprodukte dieser Art sind für ein  $1\lambda^3$ -Phospha-3-zirconacyclopenta-1,4-dien<sup>[15]</sup> und ein  $1\lambda^3,4\lambda^3$ -Diphospha-2-rhodacyclopenta-3,5-dien<sup>[16]</sup> belegt.

Die oxidative Dekomplexierung der 1,3-Diphosphinine gelingt mit  $\text{FeCl}_3$  oder halogenierten Kohlenwasserstoffen bei erhöhter Temperatur. Präparativ am günstigsten verläuft die Reaktion von **5a** oder **5b** mit  $\text{CCl}_4$  unter Freisetzung von **6a** bzw. **6b**.



Die stabilen freien 1,3-Diphosphinine **6a**, **b** sind gemäß ihrer NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) als  $\pi^6$ -Heteroarene aufzufassen (Tabelle 1). Die Verwandtschaft zu den Phosphininen ist klar erkennbar, und alternative Strukturen wie Dewar-Diphosphinin, Diphosphaprisman und Diphosphabenzvalen sind mit den spektroskopischen Befunden nicht vereinbar, wie der Vergleich

mit den Spektren der entsprechenden Valenzisomere des Phosphinins ergab<sup>[17]</sup>. Mit der erfolgreichen Freisetzung von **6a** und **6b** ist die Reaktionssequenz zum Aufbau dieser Heterocyclen aus einfachen Vorstufen am Übergangsmetall abgeschlossen, und die neuartigen Ringe stehen nun für weitere Untersuchungen zur Verfügung. Zur Zeit werden Arbeiten zur elementorganischen Chemie und zur Komplexchemie durchgeführt. Metallkomplexe von **6a** und **6b** mit labilen Coliganden sind besonders als potentielle Katalysatoren, beispielsweise für die Pyridinsynthese<sup>[18]</sup>, von Interesse.

### Experimentelles

0.52 g (2.5 mmol) **2** wird in 70 mL Toluol bei  $-40^\circ\text{C}$  unter Inertgas vorgelegt und mit Ethin gesättigt oder bei  $-30^\circ\text{C}$  mit 0.74 g (7.5 mmol) 2-Propinylacetat versetzt. Bei  $-30^\circ\text{C}$  wird 1.0 g (10 mmol) **1** in 20 mL Toluol zugegeben. Man läßt in 3 h auf Raumtemperatur erwärmen und zieht das Lösungsmittel im Vakuum bei 0.01 mbar ab. Der schwarze Rückstand wird in Petrolether aufgenommen, durch wenig  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) filtriert und dieses mit Petrolether nachgewaschen. Die Lösung wird eingeengt und an  $\text{SiO}_2$  (5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) chromatographiert.

Bei der Umsetzung mit Ethin erhält man mit Petrolether als Laufmittel 662 mg (1.37 mmol, 55%) dunkelrote, analysenreine Kristalle **5a**. Aus einer zweiten Fraktion wird 3 in 12% Ausbeute isoliert.

Bei der Umsetzung mit 2-Propinylacetat wird **5b** erhalten (Laufmittel: Petrolether/Toluol 5/1). Durch Umkristallisieren werden 387 mg (0.7 mmol, 35%) **5b** analysenrein isoliert.

**5c–e** werden analog hergestellt, Ausbeuten siehe Schema 2.

**6b**: 1.06 g (1.9 mmol) **5b** wird in 20 mL  $\text{CCl}_4$  gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. Nach 1 h filtriert man durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und destilliert das  $\text{CCl}_4$  ab. Die anschließende Vakuumdestillation (2 Pa) liefert als erste Fraktion ( $130^\circ\text{C}$ ) 143 mg (0.48 mmol, 25%) **6b** als gelbes Öl. Weitere Fraktionen bei höheren Temperaturen enthalten nur geringe Anteile an **6b**. Analog wird aus **5a** das Diphosphinin **6a** freigesetzt.

Eingegangen am 29. Juli 1994 [Z 7186]

**Stichworte:** Heteroarene · Komplexe mit Phosphorliganden · Phosphaalkine · Phosphorverbindungen

- [1] A. J. Ashe III, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3293.
- [2] G. Märkl in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 220–257, zit. Lit.; C. Elschenbroich, M. Nowotny, A. Behrendt, K. Harms, S. Wocadlo, J. Pebler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6217.
- [3] Y. Kobayashi, J. Kumadaki, A. Ohsawa, H. Hamana, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3715; *ibid.* **1977**, 867; C. G. Krespan, B. C. McKusick, T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1515; C. G. Krespan, *ibid.* **1961**, *83*, 3432.
- [4] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 16.
- [5] R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 908.
- [6] A. R. Barron, A. H. Cowley, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 907.
- [7] P. Binger, Vortrag auf dem PSIBLOCS meeting, Paris, August 1988; J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327.
- [8] U. Zenneck, W. Frank, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 831.
- [9] M. Driess, D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, U. Zenneck, M. Regitz, W. Rösch, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, C35.
- [10] U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 126.
- [11] Die Kristallstrukturanalyse wurde auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Siemens P4) durchgeführt.  $T = 293\text{ K}$ ,  $\text{Mo}_{\text{K}}\text{-Strahlung}$ , Graphitmonochromator, Elementarzelle mit 18 Reflexen ermittelt,  $\omega$ -Scan mit  $3.0\text{--}30^\circ\text{ min}^{-1}$ . Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden der Differenz-Fouriersynthese entnommen und bei der Verfeinerung festgehalten; Wasserstoff mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren. – Kristallstrukturdaten von **5a**: Einkristall aus Hexan, dunkelroter Quader  $0.4 \times 0.2 \times 0.2\text{ mm}^3$ . Winkelbereich  $3^\circ < 2\theta < 60^\circ$ , 9289 Reflexe gemessen, asymmetrischer Datensatz 7541 Reflexe, davon 1644 mit  $F > 4\sigma(F)$  als beobachtet eingestuft. Orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 1050.2(2)$ ,  $b = 1112.8(2)$ ,  $c = 2194.0(4)$  pm,  $V = 2.563(1)$  nm $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.25\text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.058$ ,  $R_w = 0.052$ , 244 verfeinerte Parameter. Eine Kristallstrukturanalyse von **5b** mit  $R = 0.038$  und  $R_w = 0.034$  liegt ebenfalls vor; D. Böhm, S. Kummer, F. Knoch, U. Zenneck, unveröffentlicht. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58483 angefordert werden.

- [12] Für **5a** und **5b** wurden ausschließlich irreversible Elektronentransferreaktionen elektrochemisch festgestellt: beispielsweise für **5a** an Glaskohlenstoff-Elektrode in 1,2-Dimethoxyethan mit  $(n\text{Bu})_4\text{NPF}_6$  als Leitelektrolyt bei  $E_{\text{p(ox)}} = +0.86 \text{ V}$  und  $E_{\text{p(red)}} = -1.84 \text{ V}$  (bezogen auf die gesättigte Kalomel-elektrode); D. Böhm, H. Meth, U. Zenneck, unveröffentlicht.
- [13] D. Hu, Dissertation, Universität Heidelberg, 1990.
- [14] O. J. Scherer, Universität Kaiserslautern, W. Kaim, Universität Stuttgart, persönliche Mitteilung, 1987.
- [15] P. Binger, B. Biedenbach, A. Herrmann, R. Milczarek, R. Schneider, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, *49/50*, 337; A. Herrmann, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1990.
- [16] P. Binger, B. Biedenbach, R. Myntoff, C. Krüger, P. Betz, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1219; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1158.
- [17] K. Blatter, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, J. Fink, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 85.
- [18] U. Schmidt, U. Zenneck, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 187; F. Knoch, F. Kremer, P. Le Floch, F. Mathey, U. Schmidt, U. Zenneck, unveröffentlicht.

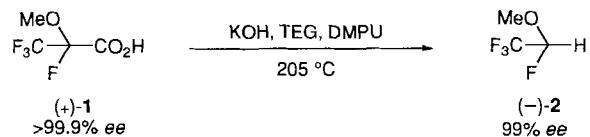
## C-C-Bindungsspaltung unter Inversion der Konfiguration: Überführung von (*R*)-(+)-1-Methoxytetrafluoropropionsäure in (*S*)(-)-1,2,2,2-Tetrafluorethylmethylether

Keith Ramig\*, Linda Brockunier, Patrice W. Rafalko und Leonid A. Rozov

Professor Theodore Cohen zum 65. Geburtstag gewidmet

Asymmetrische Synthesen von chiralen Pharmazeutica werden immer wichtiger, da in vielen Fällen nur eines der beiden Enantiomere das erwünschte Wirkprofil hat. So wurden auch bei den Inhalationsanästhetika Unterschiede im pharmakologischen Profil der Enantiomere festgestellt<sup>[1]</sup>. Der Zugang zu diesen kleinen, hochfluorierten Molekülen in enantiomerenerreiner Form ist jedoch wegen der geringen Zahl an geeigneten Synthesemethoden erschwert<sup>[2]</sup>. Die Enantiomerentrennung von einigen dieser Verbindungen im präparativen Maßstab wurde erst vor kurzem erreicht<sup>[3]</sup>.

In einer neueren Veröffentlichung<sup>[4]</sup> wurde die asymmetrische Synthese von 1,2,2,2-Tetrafluorethylmethylether **2**<sup>[5]</sup> beschrieben, einem Zwischenprodukt bei der Synthese der Anästhetica 1,2,2,2-Tetrafluorethyldifluormethylether (Desfluran, Supran) **6**<sup>[6]</sup> und 1,2,2,2-Tetrafluorethylchlorfluormethylether<sup>[7]</sup>. Die Schlüsselreaktion ist eine stereospezifische Decarboxylierung von enantiomererreiner 1-Methoxytetrafluoropropionsäure **1**<sup>[8]</sup>, bei der der Ether **2** mit 99 % Enantiomerenüberschuß (*ee*) entsteht (Schema 1). Es fehlen jedoch die wichtige Angabe der absoluten Konfiguration des Eduktes und der des Produktes. Wir berichten hier über die Bestimmung der absoluten Konfigura-

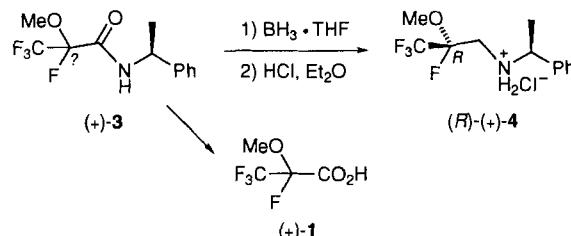


Schema 1. Decarboxylierung von **1** [4]. TEG = Triethylenglycol, DMPU = Dimethylpropenylaminostoff = 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-1*H*-2-pyrimidinon.

\* Dr. K. Ramig, L. Brockunier, Dr. L. A. Rozov  
Ohmeda Pharmaceutical Products Division Inc.  
100 Mountain Avenue, Murray Hill, NJ 07974 (USA)  
Telefax: Int. + 908/771-6161  
P. W. Rafalko  
BOC Group Technical Center, Murray Hill

tion von **1** und **2**. Die Angabe der absoluten Konfigurationen, aus denen sich die stereochemische Richtung der C-C-Bindungsspaltung ergibt, ist wichtig, wenn derartige Reaktionstyphen in der asymmetrischen Synthese gebräuchlich werden sollen.

Die absolute Konfiguration von **1** wurde durch die Kristallstrukturanalyse eines Derivates bestimmt. Das Amid (*+/-3*) (> 99 % Diastereomerenüberschuß, *de*)<sup>[4]</sup>, ein Zwischenprodukt bei der Enantiomerentrennung von ( $\pm$ )-**1**, wird dazu mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ <sup>[9]</sup> und anschließend mit  $\text{HCl}$  in Diethylether unter Bildung des Ammoniumsalzes (*+/*-**4**)<sup>[10]</sup> umgesetzt (Schema 2).



Schema 2. Zum Nachweis der absoluten Konfiguration von **1**.

Die Kristallstrukturanalyse von (*+*)-**4**<sup>[11]</sup> (Abb. 1) ergab, daß das asymmetrische, an ein Fluoratom gebundene Kohlenstoffatom (*R*)-konfiguriert ist. Die Säure **1** ist deshalb ebenfalls (*R*)-(*+*)-konfiguriert.

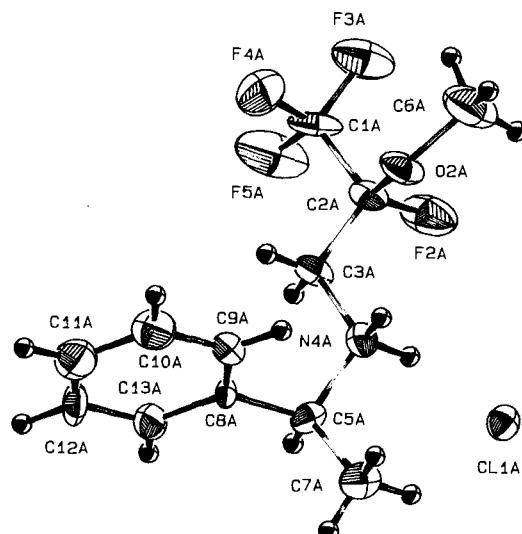
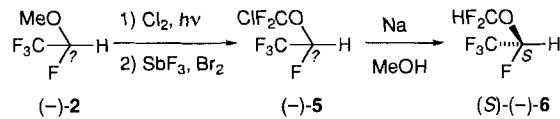


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von einem der beiden (*R*)-(+-4)-Moleküle [11] in der asymmetrischen Einheit.

Die absolute Konfiguration des Ethers **2** wurde durch dessen Überführung in eine Verbindung bestimmt, deren absolute Konfiguration bekannt ist (Schema 3). Die dreifache photochemische Chlorierung der Methoxygruppe in (*-*)-**2**<sup>[4]</sup> mit  $\text{Cl}_2$  und



Schema 3. Zum Nachweis der absoluten Konfiguration von **2**.