

- [8] Unseres Wissens ist bislang kein analytischer Ausdruck für eine einheitliche ferromagnetische Kupfer(n)-Kette vorgeschlagen worden. Die Datenregression für **2** wurde nach Gleichung (1) durchgeführt mit $N = 1 + 5.7979916x + 16.902653x^2 + 29.376885x^3 + 29.832959x^4 + 14.036918x^5$, $D = 1 + 2.7979916x + 7.0086780x^2 + 8.6538644x^3 + 4.5743114x^4$ und $x = J/kT$.

$$\chi_M = \frac{N g^2 \beta^2}{4 k T} \left[\frac{N}{D} \right]^{2/3} \quad (1)$$

- [9] T. P. Nguyen, M. Giffard, P. Molinié, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8340–8346.
 [10] W. J. Middleton, US 2766246, Oct. 9, **1956** [*Chem. Abstr.* **1957**, *51*, P11372; W. J. Middleton, E. L. Little, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2795–2806; in diesen Veröffentlichungen wurde berichtet, daß die Reaktion von $\text{Ba}[\text{C}(\text{CN})_2]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zu $\text{Cu}[\text{C}(\text{CN})_2]_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ führte. Wir fanden es günstiger, den Komplex **2** durch Umsetzung von $\text{K}_2[\text{C}(\text{CN})_2]_3$ mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Wasser herzustellen, weil 1. das Anion $[\text{C}(\text{CN})_2]^{2-}$ leichter in Form des Kalium- als des Bariumsalzes isoliert und gereinigt werden kann und 2. Probleme durch mögliche Cokristallisation des Kupferkomplexes mit Bariumsulfat vermieden werden.

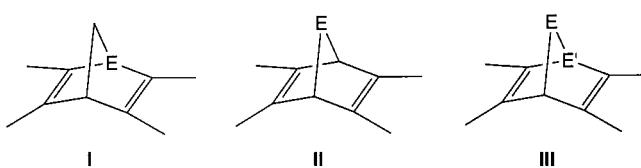


Abbildung 1. Heteronorborna-2,5-diene **I**–**III** (exocyclische Striche symbolisieren beliebige Substituenten; E, E' = N, NR und/oder P, PR).

fangreaktion eines instabilen, $\text{P}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ -substituierten Nitriumphosphoran-Ylid-Wolframkomplexes^[9] mit Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) und eine Folgereaktion mit weiterem DMAD unter Spaltung der exocyclischen P-C-Bindung erhalten. Ferner stellen wir eine hocheffiziente Synthese einer neuartigen Phosphor-Kohlenstoff-Käfigverbindung^[10] vor.

Erhitzt man den *2H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **1**^[11] in Benzonitril bei 75°C in Gegenwart von DMAD, so stellt man die Bildung des *2H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexes **3** fest (Schema 1). Dieser Komplex ($\delta^{(31)\text{P}} = 119.1$, ${}^1J^{(31)\text{P};183}\text{W} = 249$ Hz)^[9] ist jedoch unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil; er erfährt eine vermutlich radikalische Spaltung der exocyclischen P-C-Bindung zum transienten *1H*-

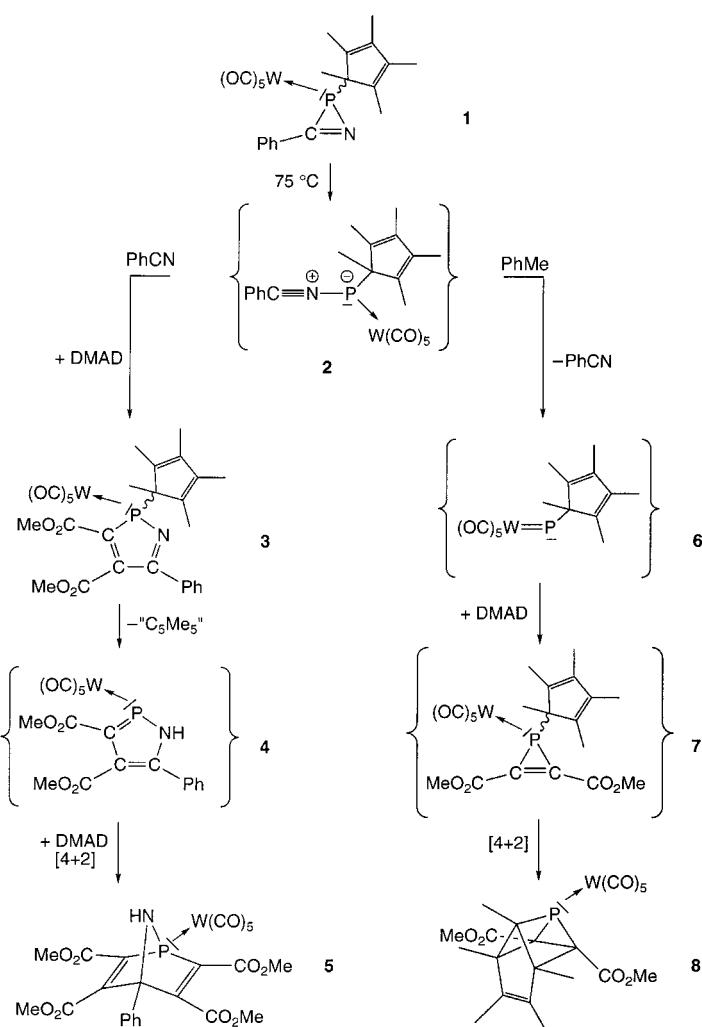
Bildung und Struktur des ersten 7-Aza-1-phosphanorbornadien-Komplexes**

Udo Rohde, Frank Ruthe, Peter G. Jones und Rainer Streubel*

Professor Edgar Niecke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Chemie der Norbornadiene (Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene) weist eine Reihe interessanter Aspekte auf. Hierzu gehören die photochemische Norbornadien-Quadricyclan-Isomerisierung^[1] und deren katalytische Umkehrung^[2] sowie die Frage nach der Synthese, Stabilität und Reaktivität heterocyclischer Analoga, die in der 1- und/oder 7-Position ein Stickstoff- oder Phosphoratom aufweisen (**I**–**III** in Abb. 1). Besonders bemerkenswerte Ergebnisse des genannten Forschungsgebietes sind der Stabilitätsunterschied zwischen 7-Aza-^[3] und 7-Phosphanorborna-2,5-dienen (Typ **II**),^[4] wobei letztere durch Koordination des Phosphoratoms an ein Metallzentrum stabilisiert und isoliert werden konnten,^[5] sowie die katalytischen Reaktionen^[6] mit 1-Phosphanorborna-2,5-dienen (Typ **I**)^[7] als neuartigen Liganden.

Hier berichten wir über die Synthese und strukturelle Charakterisierung eines Wolframkomplexes des Ringsystems 7-Aza-1-phosphanorborna-2,5-dien.^[8] Dieser wird durch Ab-



Schema 1. Vorschlag zum Reaktionsverlauf der Bildung der Komplexe **5** und **8**.

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Streubel, Dipl.-Chem. U. Rohde, Dipl.-Chem. F. Ruthe, Prof. Dr. P. G. Jones
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
 Postfach 3329, D-38023-Braunschweig
 Fax: (+49) 531-3915387
 E-mail: r.streubel@tu-bs.de

[**] Chemie der *2H*-Azaphosphiren-Komplexe, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 14. Mitteilung: R. Streubel, H. Wilkens, P. G. Jones, *Chem. Commun.* **1998**, 1761.

1,2-Azaphosphol-Komplex **4**, der in einer [4+2]-Cycloaddition mit DMAD^[7, 12, 13] den Komplex **5** liefert; die Herkunft des H-Atoms der Iminogruppe ist zur Zeit noch ungeklärt. Da bei dieser Reaktion auch ein Produkt mit einem ^{31}P -NMR-Signal bei hohem Feld auftrat ($\delta(^{31}\text{P}) = -66.8$; Anteil ca. 10%), entschlossen wir uns, die Reaktion in Toluol zu wiederholen.^[9] Hierbei entstanden nach Bildung eines kurzelbigen Intermediates ($\delta(^{31}\text{P}) = -100.1$) Benzonitril und – als einziges phosphorhaltiges Produkt – der Komplex **8**; Schema 1 zeigt den Vorschlag^[9] für die Bildung von **8**. Die Komplexe **5** und **8** wurden bei tiefer Temperatur chromatographiert und nach Kristallisation isoliert. Die Konstitutionsvorschläge für **5** und **8** leiten sich aus den NMR-spektroskopischen (Tabelle 1) und den MS-Daten^[14] ab und werden in beiden Fällen durch die Ergebnisse von Kristallstrukturanalysen^[15] bestätigt.

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von **5** und **8**.^[a]

5: $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR: $\delta = 52.8$ (s; OCH_3), 53.0 (s; OCH_3), 88.6 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 5.4$ Hz; C4), 126.1 (s; Ph), 129.0 (s; Ph), 129.6 (s; Ph), 132.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 5.3$ Hz; i-C(Ph)), 148.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 13.3$ Hz; C2/6), 162.3 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 16.3$ Hz; C3/5), 164.4 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 9.7$ Hz; C3/5- CO_2Me), 166.7 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 2.1$ Hz; C2/6- CO_2Me), 194.2 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 8.2$ Hz; cis-CO), 196.6 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 32.9$ Hz; trans-CO). – ^1H -NMR: $\delta = 3.72$ (s, 6H; OCH_3), 3.76 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 5.1$ Hz, 1H; NH), 3.85 (s, 6H; OCH_3), 7.45 (m, 3H; H_{arom}), 7.62 (m, 2H, H_{arom}).

8: $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR: $\delta = 5.9$ (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 5.8$ Hz; C8-CH₃), 14.0 (s; C3/6-CH₃), 14.1 (d, $^4J(\text{P},\text{C}) = 2.6$ Hz; C4/5-CH₃), 52.1 (s; OCH_3), 56.5 (d, $^4J(\text{P},\text{C}) = 9.2$ Hz; C3/6), 66.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 32.2$ Hz; C8), 70.4 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 5.2$ Hz; C2/7), 141.7 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 10.4$ Hz; C4/5), 168.7 (s; CO_2CH_3), 193.6 (d; $^2J(\text{P},\text{C}) = 8.1$ Hz; cis-CO), 197.4 (s; trans-CO). – ^1H -NMR: $\delta = 0.58$ (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 19.0$ Hz, 3H; C8-CH₃), 1.52 (s, 6H; C3/6-CH₃), 1.71 (s, 6H; C4/5-CH₃), 3.62 (s, 6H; CO_2CH_3)

[a] CDCl_3 , 20 °C; ^{13}C -NMR: 50.3 MHz; ^{31}P -NMR: 81.0 MHz. Das deuteurierte Lösungsmittel wurde als interner und 85proz. H_3PO_4 als externer Standard genutzt.

Das ^{31}P -Signal von **5** ($\delta = 63.0$) ist verglichen mit dem von **9** ($\delta = -8.4$)^[7] deutlich tieffeldverschoben. Die Größe der Kopplungskonstanten $|J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P})|$ von 294.8 Hz zeigt nicht

nur die direkte Bindung zum Wolframatom an, sondern auch die Bindung zum Stickstoffatom (weitere charakteristische NMR-Daten siehe Tabelle 1). Die hochsymmetrische Struktur des heterocyclischen Liganden von **8** ergibt sich aus der symmetriebedingten Reduktion der Zahl der

^{13}C -NMR-Signale für die Kohlenstoffatome des Gerüsts und der an diese direkt gebundenen Methylgruppen. Erwartungsgemäß^[16] tritt das ^{31}P -NMR-Signal von **8** bei hohem Feld ($\delta = -67.2$) auf, auch wenn es gegenüber dem von $\{(2,3\text{-Bis}(\text{methyloxycarbonyl})-1\text{-bis(trimethylsilyl)methyl-1H-phosphiren})\text{-pentacarbonylwolfram(0)}\}$ ($\delta = -74.6$, $^1J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P}) = 281.1$ Hz^[17]) tieffeldverschoben ist und mit einer geringeren Kopplungskonstanten $|J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P})|$ von 242.0 Hz einhergeht.

Ein besonderes Merkmal der Struktur von **5** (Abbildung 2) ist das norbornadienartige Ringsystem, wobei im Kristall zwei Einheiten über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander

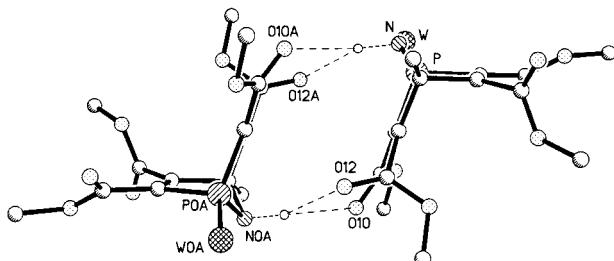
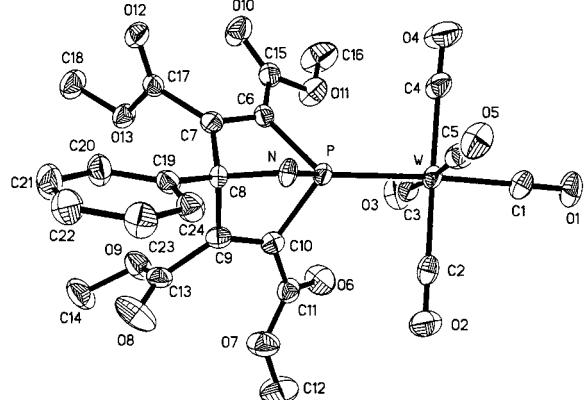
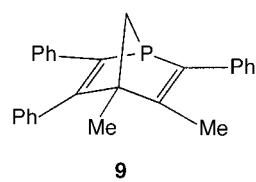


Abbildung 2. Oben: Struktur von **5** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet; Blickrichtung von „oben“ auf das Stickstoffatom. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: P-N 172.2(4), P-C6 187.3(5), P-C10 185.7(5), N-C8 148.1(6), C6-C7 133.4(7), C7-C8 156.1(7), C8-C9 155.2(7), C9-C10 133.3(7), W-P 245.25(13), C6-P-C10 95.6(2), N-P-W 124.8(2), C10-P-W 120.3(2), C6-P-W 128.6(2), C8-N-P 100.7(3). Unten: Das Wasserstoffbrückendimer von **5** im Kristall.

verknüpft sind (Abbildung 2 Unten). Die gedehnte P-C-Bindung im Sechsring mit ca. 187 pm sowie die C-P-C- und P-N-C-Winkel mit ca. 96 bzw. 100.7(3) $^\circ$ stimmen bemerkenswert gut mit der Situation im nichtkoordinierten 1-Phosphnorborna-2,5-dien-Derivat **9** überein (P-C 186.9(4) und 186.9(3) pm; C-P-C 96.1(2) und P-C-C 97.6(2)^[7]). An der Struktur von **8** (Abbildung 3) fallen insbesondere die sehr kleinen endocyclischen Winkel des Phosphiran-Ringsystems, die stark gedehnte P-C8-Bindung (192.4(3) pm) und die relativ kurze P-W-Bindung auf, die mit 245.69(8) pm deutlich kürzer als erwartet ist.^[16]

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von **5** und **8**:

0.3 g (0.5 mmol) **1** und 0.5 mL (0.6 mmol) DMAD wurden in 3 mL Benzonitril (für **5**) oder 3 mL Toluol (für **8**) 25 min bei 75 °C gerührt. Nach dem Einengen der Reaktionslösung im Vakuum (ca. 0.01 mbar) zur Trockene wurde der Rückstand bei –20 °C an Kieselgel chromatographiert (Hexan/Diethylether, 99/1). Das Eluat wurde im Vakuum zur Trockene eingeengt und der Rückstand bei –20 °C aus Pentan umkristallisiert. **5:** hellgelbe Kristalle, 0.18 g (51%), Schmp. 128 °C (Zers.); **8:** hellgelbe Kristalle, 0.25 g (81%), Schmp. 89 °C (Zers.).

Eingegangen am 27. Juli 1998 [Z12209]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 218–220

Stichwörter: 1,3-Dipole • Norbornadiene • P-Liganden • Wolfram

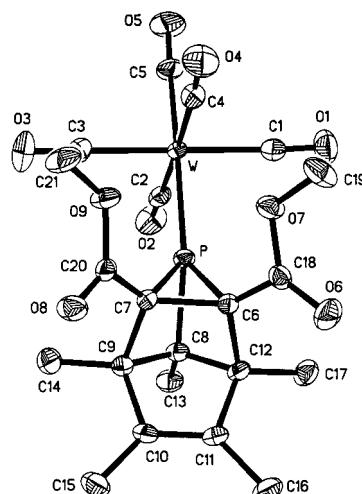


Abbildung 3. Struktur von **8** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet; Blickrichtung von „unten“ auf den sechsgliedrigen Ring. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: P-C6 183.6(3), P-C7 183.0(3), C6-C7 155.9(3), P-C8 192.4(3), C10-C11 133.6(4), P-W 245.69(8); C7-P-C6 50.34(11), C6-C7-P 65.04(13), C6-C7-P 64.63(13), C6-P-C8 72.21(12).

- [1] G. Kaupp, H. Prinzbach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 725, 52.
- [2] Übersichten: a) K. C. Bishop III, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 461; b) K. Hirao, A. Yamashita, O. Yonemitsu in *Carbocyclic Cage Compounds: Chemistry and Applications* (Hrsg.: E. Osawa, O. Yonemitsu), VCH, New York, **1992**, S. 383ff.
- [3] a) Derivate: R. Kitzing, R. Fuchs, M. Joyue, H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **1968**, 51, 888; b) Stammsystem: H.-J. Altenbach, B. Blech, J. A. Marco, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 772.
- [4] a) E. Fluck, *Chem.-Ztg.* **1981**, 105, 323; b) L. D. Quin, K. A. Mesch, K. C. Caster, *Proc. 1981 Int. Conf. Phosphorus Chem. (ACS Symp. Ser. 1981), 171, 623.*
- [5] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4484.
- [6] a) D. Neibecker, R. Reau, *New J. Chem.* **1991**, 15, 279; b) S. Levlièvre, F. Mercier, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3531.
- [7] F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4595.
- [8] Die Synthese eines 7-Aza-1-phosphanoborna-2,5-diens wurde kürzlich vorgestellt: M. Regitz, XIVth International Conference on Phosphorus Chemistry, Cincinnati, OH, USA, Juli **1998**, Vortrag LT5-3.
- [9] Übersichten: a) M. Regitz, A. Hoffmann, U. Bergsträßer in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, New York, **1995**, S. 173ff; b) R. Streubel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 436.
- [10] R. Streubel, H. Wilkens, A. Ostrowski, C. Neumann, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1492.
- [11] R. Streubel, U. Rohde, F. Ruthe, J. Jeske, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.
- [12] K. Maitra, J. H. Nelson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, 134, 859.
- [13] A. Schmidpeter in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II, Vol. 3* (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 709ff.
- [14] Ausgewählte MS-Daten (pos.-CI, NH₃, 70 eV, ¹⁸⁴W): **5**: m/z (%): 761 (100) [(M + NH₄)⁺]; **8**: m/z (%): 632 (42) [M⁺]; korrekte C,H-Analysen für **5** und **8**.
- [15] Kristallstrukturanalysen: Die Kristalle (**5**: 0.70 × 0.50 × 0.30 mm; **8**: 0.58 × 0.48 × 0.40 mm) wurden in einem Inertöl bei –100 °C auf einem Siemens-P4-Diffraktometer montiert. Die Intensitäten wurden nach der ω -Methode in einem 2θ-Bereich von 6 bis 50° gesammelt. Die Strukturen wurden nach einer semi-empirischen Absorptionskorrektur (Ψ -Scans) mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86)

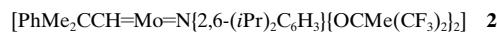
und mit SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Univ. Göttingen) gegen F^2 verfeinert. Die Methylprotonen wurden mit einem Rigid-Modell berücksichtigt (**5** und **8**), alle anderen H-Atome (bis auf das N-Proton im Fall von **5**, welches frei verfeinert wurde) mit einem Riding-Modell. **5**: empirische Formel: C₂₄H₁₈NO₁₃PW, $M_r = 743.21$; monoklin, Raumgruppe C₂/c, $a = 2513.1(3)$, $b = 1455.1(2)$, $c = 1552.6(2)$ pm, $\beta = 108.941(10)^{\circ}$, $V = 5.3699(10)$ nm³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.839$ Mg m⁻³, $\lambda = 0.71073$ pm, $T = 173$ K. Von insgesamt 9431 Reflexen waren 4720 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0497$). Endgültiger $wR_2 = 0.0620$ für alle Daten, konventioneller $R(F)$ -Wert $R_1 = 0.0307$, 369 Parameter und 265 Restraints; max. $\Delta\rho = 798$ bzw. 913 e nm⁻³. **8**: empirische Formel: C₂₁H₂₁O₉PW, $M_r = 632.20$; triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, $a = 966.5(2)$, $b = 985.2(2)$, $c = 1322.9(3)$ pm, $\alpha = 111.29(2)$, $\beta = 91.12(2)$, $\gamma = 92.00(2)^{\circ}$, $V = 1.1722(4)$ nm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.791$ Mg m⁻³, $\lambda = 0.71073$ pm, $T = 173$ K. Von insgesamt 6336 Reflexen waren 3989 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0101$). Endgültiger $wR_2 = 0.0428$ für alle Daten, konventioneller $R(F)$ -Wert $R_1 = 0.0165$, 296 Parameter und 217 Restraints; max. $\Delta\rho = 890$ bzw. 660 e nm⁻³. – Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-102463 und CCDC-102464“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [16] Übersicht: F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 997.
- [17] a) A. Ostrowski, J. Jeske, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2507; b) A. Ostrowski, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1897.

Diastereoselektive Ringschlußmetathese: Synthese bicyclischer Diallylalkohole und -ether**

Mark Lautens* und Gregory Hughes

In den letzten Jahren hat das Interesse an der Ringschlußmetathese (*ring closing metathesis, RCM*) stark zugenommen. Dies ist auf die Entwicklung wohldefinierter Metall-Alkylen-Katalysatoren zurückzuführen, die zahlreiche funktionelle Gruppen tolerieren.^[1] Die beiden bei weitem am häufigsten verwendeten Katalysatoren sind **1** (Cy = Cyclohexyl), entwickelt von Grubbs et al.,^[2] und **2**, entwickelt von Schrock et al.^[3]



Wir berichten hier über eine gruppenselektive Aktivierung mit anschließender diastereoselektiver RCM (DSRCM), die einen bequemen Zugang zu einer neuen Klasse bicyclischer

[*] Prof. Dr. M. Lautens, G. Hughes
Department of Chemistry, University of Toronto
Toronto, Ontario M5S 3H6 (Kanada)
Fax: (+1) 416-978-6083
E-mail: mlautens@alchemy.chem.utoronto.ca

[**] M.L. dankt dem Merck Frosst Centre for Therapeutic Research und dem NSERC Canada für die Unterstützung dieser Arbeit. G.H. dankt dem NSERC für ein Doktorandenstipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.