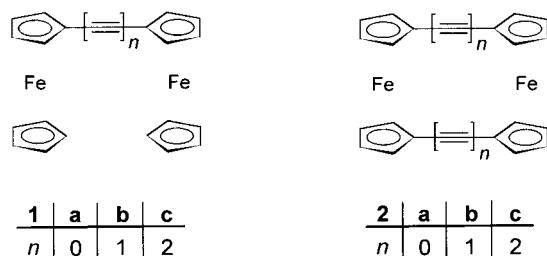


Synthese und Eigenschaften des ersten [4.4]Ferrocenophan-1,3,15,17-tetrains**

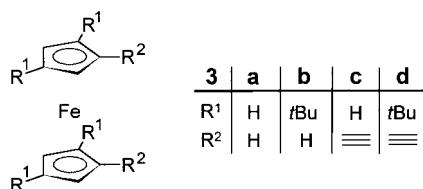
Kai H. H. Fabian, Hans-Jörg Lindner,
Norbert Nimmerfroh und Klaus Hafner*

Professor Siegfried Hünig zum 80. Geburtstag gewidmet

Übergangsmetallkomplexe π -konjugierter Oligomere und Polymere fanden in den letzten Jahren zunehmend Interesse als potentielle Materialien für technische Anwendungen.^[1] Untersuchungen neuer Modellverbindungen wie der Bisferrocene **1a–c** sowie der Ferrocenophane **2a** und **b** mit



definierter geometrischer Anordnung der Metallatome lehrten, dass die physikalischen Eigenschaften dieser Komplexe vornehmlich vom Ausmaß der Delokalisierung und der elektronischen Wechselwirkung zwischen den Metallzentren bestimmt werden.^[2, 3] In diesem Zusammenhang ist das zu **2a, b** homologe Ferrocenophan **2c** mit zwei Butadiinylbrücken von besonderem Interesse, doch blieben alle Versuche zu seiner Synthese durch oxidative Kupplung von 1,1'-Diethinylferrocen **3d** infolge dessen ausgeprägter Tendenz zur Polymerisation erfolglos.^[4, 5]



Mit der Synthese des beständigen 2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-1,1'-diethinylferrocens **3d** und dessen Eglinton-Kupplung^[6] konnte erstmals ein Zugang zum kinetisch stabilisierten

[*] Prof. Dr. K. Hafner, Prof. Dr. H.-J. Lindner

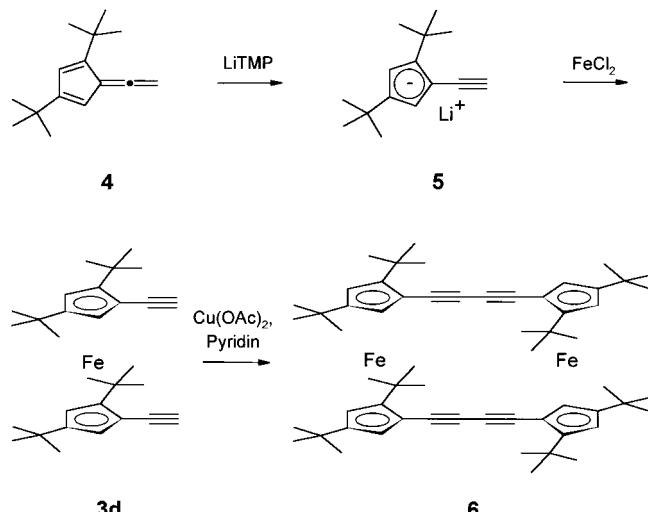
Institut für Organische Chemie
Technische Universität Darmstadt
Petersenstraße 22, 64287 Darmstadt (Deutschland)
Fax: (+49) 6151-163574
E-mail: khafner@hrz.tu-darmstadt.de

Dr. K. H. H. Fabian
Merck KGaA, Darmstadt (Deutschland)
Dr. N. Nimmerfroh
Degussa, Hanau (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung und von der Degussa AG gefördert. Wir danken Frau Sabine Foro für ihre Hilfe bei der Anfertigung der Kristallstrukturanalyse sowie Herrn Dr. Jan Friedrich (MPI für Polymerforschung, Mainz) und Herrn Dipl.-Chem. Jörg Claßen (Universität Heidelberg) für die Durchführung der cyclovoltammetrischen Messungen.

Derivat **6** von [4.4]Ferrocenophan-1,3,15,17-tetrain **2c** erschlossen werden.^[7a]

Das 1,1'-Diethinylferrocen **3d** lässt sich leicht durch Deprotonierung von 1,3-Di-*tert*-butyl-5-vinyldencyclopentadien **4**^[8] mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperid (LiTMP) und anschließende Umsetzung des Lithiumsalzes **5** mit Eisen(II)-chlorid herstellen (Schema 1).^[7b] **3d** wird dabei als



Schema 1. Herstellung von 1,1'-Diethinylferrocen **3d** und [4.4]Ferrocenophan-1,3,15,17-tetrain **6**.

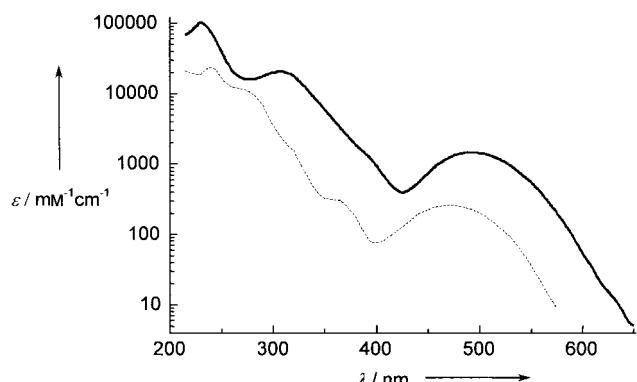
rote Kristalle in 26 % Ausbeute erhalten. Da die *tert*-Butylgruppen die Rotation der beiden Cyclopentadienyl(Cp)-Ringe behindern, sind die Signale der *tert*-Butylgruppen und der 3,3'-Ringprotonen sowie die der terminalen Ethinylprotonen im ¹H-NMR-Spektrum von **3d** bei Raumtemperatur verbreitert. Bei -40°C sind diese Signale in vier Singulets für die *tert*-Butylgruppen sowie zwei Singulets für die Ethinylprotonen aufgespalten, während die Signale von je zwei der vier Ringprotonen als zwei Doublets ($J=0.8\text{ Hz}$) erscheinen. Anhand dieser Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Daten kann die Energiebarriere $\Delta G_{273-293\text{ K}}^*$ der Ringrotation im 1,1'-Diethinylferrocen **3d** zu $58.8 \pm 2.2\text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt werden.^[9] Durch selektive Tieftemperatur-¹H-NMR-NOE-Spektroskopie bei 233 K konnte für **3d** eine achirale *syn*-Konfiguration (*meso*-Form) nachgewiesen werden.^[10] Die ¹³C-NMR-Signale der Acetylen-Kohlenstoffatome befinden sich im charakteristischen Bereich von $\delta = 76.69 - 83.83$. Das IR-Spektrum weist die Acetylen-Streckschwingungen bei $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{C}-\text{H})} = 3307$ und $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{C})} = 2105\text{ cm}^{-1}$ auf. Das cyclovoltammetrisch ermittelte Redoxpotential von **3d** liegt mit $E_{1/2} = 0.49\text{ V}$ infolge des negativen induktiven Effektes der C-C-Dreifachbindung höher als das von Tetra-*tert*-butylferrocen **3b** ($E_{1/2} = 0.12\text{ V}$; Tabelle 1).^[11]

Durch oxidative Eglinton-Kupplung^[6] lässt sich **3d** in siedendem Pyridin mit Kupfer(II)-acetat in das Ferrocenophan **6** überführen, das nach Chromatographie des Reaktionsgemisches als rote, stäbchenförmige Kristalle isoliert wird, die bis 230°C nicht zur Zersetzung oder zum Schmelzen neigen.^[12] Daneben wird ein Oligomerengemisch erhalten, dessen Trennung bisher nicht gelang.^[13] Das ¹H-NMR-Spektrum

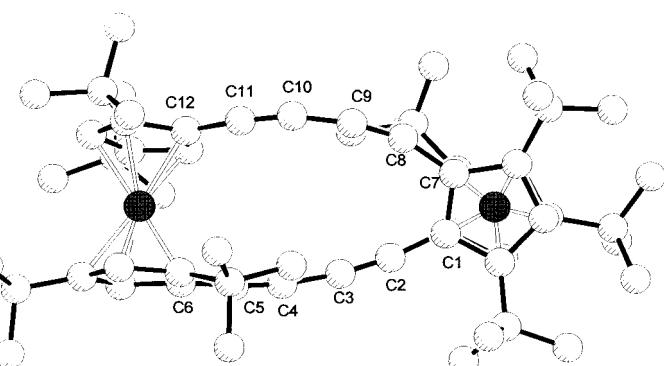
Tabelle 1. Oxidationspotentiale der Ferrocene **3a**, **b** und **d**, der Bisferrocene **1a**–**c** sowie der Ferrocenophane **2a**, **b** und **6**.

	$E_{1/2}^1$ [V]	$E_{1/2}^2$ [V]	$\Delta E_{1/2}$ [V]	Lit.
3a ^[11]	0.34	–	–	
3b ^[11]	0.12	–	–	
3d ^[11]	0.49	–	–	
1a	0.44	0.79	0.35	[19]
1b	0.63	0.76	0.13	[19]
1c	0.58	0.68	0.10	[19, 20]
2a	0.27	0.86	0.59	[19]
2b	0.62	0.98	0.36	[19]
6 ^[11]	0.35	0.60	0.25	

von **6** weist mit nur zwei Singulets für die *tert*-Butylgruppen sowie zwei verbreiterten Singulets bei $\delta = 3.97$ und 4.22 für die Ringprotonen^[14] auf eine symmetrische Struktur hin. Das IR-Spektrum von **6** zeigt nur schwach ausgeprägte Acetylen-Streckschwingungsbanden bei $\tilde{\nu}_{(C\equiv C)} = 2196\text{ cm}^{-1}$. Die im Vergleich zum UV/Vis-Spektrum von **3d** hohe Intensität der Absorption von **6** bei $\lambda_{\max} = 232\text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 5.02$) sowie dessen gegenüber der des „Monomers“ **3d** um $\Delta\lambda = 22\text{ nm}$ bathochrom verschobene charakteristische Ferrocen-Bande (**3d**: $\lambda_{\max} = 470\text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 2.40$); **6**: $\lambda_{\max} = 492\text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 3.19$)) lassen auf eine Delokalisierung über die Butadiinbrücken hinweg schließen (Abbildung 1).

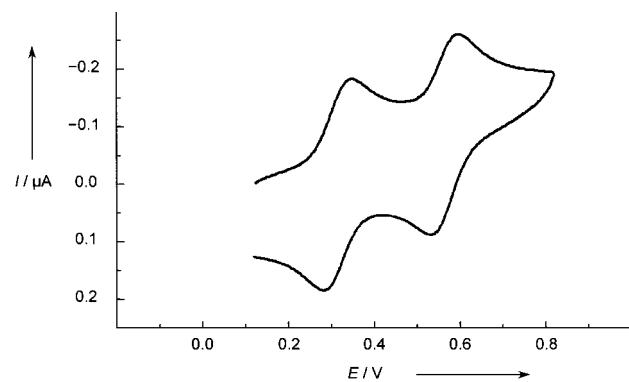
Abbildung 1. UV/Vis-Spektren von **3d** (---) sowie von **6** (—) in *n*-Hexan.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Ferrocenophans **6** liefert Informationen über dessen Struktur (Abbildung 2).^[15] Der zweikernige Komplex kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ und weist vier Formeleinheiten pro Elementarzelle auf. Die *tert*-Butylgruppen an den beiden Ferroceneinheiten befinden sich jeweils in *syn*-Position. Durch die gegenseitige sterische Hinderung der *tert*-Butylgruppen liegen die beiden Cp-Ringe in einer annähernd perfekt gestaffelten Konformation vor. Hierdurch sind die beiden Ethinyleinheiten um einen Winkel von ca. 45° gegenüber verdreht, und die Bindungswinkel entlang der beiden Butadiin-Brücken weichen mit Werten zwischen 161.1 – 171.7° stark vom 180° -Idealwinkel ab. Dadurch werden die zwei Ferrocen-Teilstücke um ca. 82° gegeneinander verdrillt und stehen annähernd orthogonal zueinander („twist-Form“^[14]), sodass das Molekül in einer helical-chiralen Konformation – im Kristall als racemische Verbindung – vorliegt.

Abbildung 2. Struktur von **6** im Kristall. Die Nummerierung der Atome entspricht nicht der Nomenklatur. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: C1-C2 143.1(5), C2-C3 120.5(5), C3-C4 136.2(6), C4-C5 120.5(5), C5-C6 142.4(5), C7-C8 141.7(5), C8-C9 120.0(5), C9-C10 137.6(6), C10-C11 119.8(5), C11-C12 142.5(6); C1-C2-C3 162.6(4), C2-C3-C4 165.8(4), C3-C4-C5 165.0(4), C4-C5-C6 161.1(4), C7-C8-C9 169.8(4), C8-C9-C10 167.9(4), C9-C10-C11 168.6(4), C10-C11-C12 171.7(4).

Die Längen der C-C-Dreifachbindungen liegen im Bereich von $119.8(5)$ bis $120.5(5)$ pm und entsprechen denen des Bisferrocens **1c**.^[3j] Die Fe-C_{Cp}-Abstände von $203.0(4)$ bis $211.6(3)$ pm sind mit einer durchschnittlichen Länge von 208 pm größer als in Ferrocen **3a** (205 pm^[16]) und in 1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butylferrocen **3b** (204 – 206 pm^[17, 18]). Der Abstand zwischen den beiden Eisenatomen im Ferrocenophan **6** beträgt $802.5(5)$ pm.

Das Cyclovoltammogramm^[11] von **6** (Abbildung 3) weist mit zwei reversiblen Halbstufenpotentialen bei $E_{1/2}^1 = 0.35\text{ V}$ und $E_{1/2}^2 = 0.60\text{ V}$ auf eine Redoxwechselwirkung zwischen den Ferrocen-Teilstücken hin. Die Differenz zwischen den

Abbildung 3. Cyclovoltammogramm von **6**.^[11]

beiden Halbstufenpotentialen von $\Delta E = 0.25\text{ V}$ ist etwa doppelt so groß wie der von Cowan et al.^[19] und Hendrickson et al.^[20] für das nur einfach verbrückte Bisferrocenylbutadiin **1c** gefundene Wert ($\Delta E = 0.1\text{ V}$). Dies bestätigt bekannte Befunde, wonach sich beim Übergang von „offenen“ Bisferrocenstrukturen **1** zu den „geschlossenen“ Ferrocenophanen **2** die Differenzen zwischen den beiden Halbstufenpotentialen ungefähr verdoppeln (Tabelle 1).^[19] Eine „Through-space“-Wechselwirkung zwischen den Eisenzentren lässt sich im Falle des Ferrocenophans **6** aufgrund deren großen Abstands ausschließen.

Experimentelles

2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-1,1'-diethinylferrocen **3d**: Zu einer Lösung von 0.71 g (5.0 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin in 10 mL THF tropft man unter Reinststickstoff bei -90°C 3.3 mL (5.0 mmol) einer 1.5 m *n*BuLi-Lösung in *n*-Hexan und erwärmt anschließend auf Raumtemperatur. Nach Abkühlung auf -90°C wird eine Lösung von 1.01 g (5.0 mmol) **4** in 10 mL THF hinzutropft und das Reaktionsgemisch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 0.63 g (5.0 mmol) FeCl_2 bei -90°C wird die Reaktionsmischung 12 h bei Raumtemperatur gerührt und danach mit 10 mL Wasser und 20 mL Diethylether versetzt. Die wässrige Phase wird abgetrennt, mit 20 mL Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Extrakte werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der rotbraune, ölige Rückstand an Kieselgel mit *n*-Hexan chromatographiert. Aus der orangen Zone erhält man nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum 300 mg (26%) **3d** als rote Kristalle, Schmp. 148–150 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3307, 2957, 2926, 2867, 2105 cm^{-1} ; UV/Vis (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon)$ = 216 nm (4.33), 239 (4.41), 266 (4.08) sh, 356 (2.49) sh, 470 (2.40); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , -40°C , TMS): δ = 1.21 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.26 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.34 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.45 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.93 (s, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.07 (s, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.00 (d, J = 0.8 Hz, 1 H, Cp-H), 4.11 (d, J = 0.8 Hz, 1 H, Cp-H), 4.15 (d, J = 0.8 Hz, 2 H, Cp-H); EI-MS (70 eV): m/z (%): 458 (100) [M^+], 57 (35) [C_4H_9^+]; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{Fe}$ (458.5): C 78.59, H 9.23; gef.: C 78.51, H 9.42.

6,8,11,13,19,21,24,26-Octa-*tert*-butyl-[4.4]ferrocenophan-1,3,15,17-tetraen **6**: Zu einer Suspension von 905 mg (5.0 mmol) Kupfer(II)-acetat in 70 mL siedendem Pyridin tropft man innerhalb von 2 h eine Lösung von 600 mg (1.3 mmol) **3d** in 10 mL Pyridin und erhitzt das Reaktionsgemisch weitere 5 h zum Sieden. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand dreimal mit jeweils 50 mL Diethylether extrahiert, die Lösung filtriert und mit 2 N Salzsäure und Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit *n*-Pentan chromatographiert. Aus der hellroten Zone erhält man nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum 175 mg (28%) **6** als rote Nadeln, die bis 230°C nicht schmelzen. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2959 (C-H), 2867 (C-H), 2196 (C≡C), 2134 cm^{-1} (C≡C); UV/Vis (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon)$ = 232 nm (5.02), 308 (4.31), 492 (3.19); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 1.26 (s, 18 H, 2 \times $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.43 (s, 18 H, 2 \times $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.97 (br. s, 4 H, Cp-H), 4.22 (br. s, 4 H, Cp-H); EI-MS (70 eV): m/z (%): 912 (100) [M^+], 456 (28) [M^{2+}]; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{Fe}_2$ (913.0): C 78.93, H 8.83; gef.: C 78.51, H 8.93.

Eingegangen am 30. April 2001 [Z17010]

[1] a) I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712–1713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1620–1621; b) H. Nock, M. Buchmeiser, J. Polin, J. Lukasser, P. Jaitner, H. Schottenberger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *235*, 237–244; c) O. Lavastre, J. Plass, P. Bachmann, S. Guesmi, C. Moinet, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1997**, *16*, 184–189; d) S. Darlow, V. J. Murphy, J. S. O. Evans, D. O'Hare, *Organometallics* **1995**, *14*, 3461–3474; e) B. Großman, J. Heinze, E. Herdtweg, F. H. Kohler, H. Nöth, H. Schwenk, M. Spiegler, W. Wachter, B. Weber, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 384–385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 387–389; f) H. Plenio, J. Hermann, J. Leukel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2063–2069; g) U. H. F. Bunz, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *201*, 131–161; h) U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H. G. Stammmer, P. Zarello, F. F. Biani, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1–5; i) P. Jutzi, B. Kleinebekel, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*–546, 573–576; j) T. J. J. Müller, H.-J. Lindner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 607–613; k) T. J. J. Müller, M. Ansorge, H.-J. Lindner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1433–1440; l) Y. Zhu, O. Clot, M. O. Wolf, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1812–1821; m) M. Hissler, A. El-gharyoury, A. Harriman, R. Ziessl, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1804–1807; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1717–1720.

[2] a) Übersichtsartikel: S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637–669; b) S. Fraysse, C. Londier, J.-P. Launay, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7873–7876; c) H. Schimanke, R. Gleiter, *Organometallics* **1998**, *17*, 275–277.

[3] Biferrocen **1a**: a) M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2080–2081; b) A. C. Macdonald, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 872–877; [0.0]Ferrocenophan **2a**: c) F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1258–1259; d) M. R. Churchill, J. Wormald, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1970–1974; e) W. H. Morrison, S. Krogsrud, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1970–1974; Bis(ferrocenyl)-acetylen **1b**: f) C. LeVanda, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6728–6789; g) M. Rosenblum, N. M. Brawn, J. Papenmeier, M. Applebaum, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 173–180; [2.2]Ferrocenophan-1,13-diin **2b**: h) M. Rosenblum, N. M. Brawn, D. Ciappinelli, J. Tancrede, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 469–477; 1,4-Bis(ferrocenyl)-1,3-butadien **1c**: i) K. Schlögl, H. Egger, *Monatsh. Chem.* **1963**, *94*, 376–392; j) Z. Yuan, G. Stringer, R. Jobe, D. Kreller, K. Scott, L. Koch, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, 115–120.

[4] Derivate von **3c**, wie 1,1'-Bis(trimethylsilylethynyl)ferrocen, sind bereits seit längerem bekannt: a) J. K. Pudelski, M. R. Callstrom, *Organometallics* **1994**, *13*, 3095–3109; b) M. Buchmeiser, H. Schottenberger, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 457–464; c) K. Onitsuka, H. Katayama, K. Sonogashira, F. Ozawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2267–2268; d) K. Schlögl, W. Steyrer, *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 1520–1535; e) G. Haller, *Monatsh. Chem.* **1967**, *98*, 82–94; f) K. Schlögl, H. Soukup, *Monatsh. Chem.* **1968**, *99*, 927–946; g) K. Wurst, O. Elsner, H. Schottenberger, *Synlett* **1995**, *8*, 833–834.

[5] Eine Synthese und die oxidative Kupplung von 1,2-Diethinylferrocen wurden von Bunz et al. beschrieben: a) U. H. F. Bunz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, C8–C11; b) M. Altmann, J. Friedrich, F. Beer, R. Reuter, V. Enkelmann, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1472–1473.

[6] G. Eglington, W. McCrae, *Adv. Org. Chem.* **1963**, *4*, 222–328.

[7] a) K. H. H. Fabian, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2000**; b) N. Nimmerfroh, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1989**.

[8] B. Stowasser, K. Hafner, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 477–479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 466–468.

[9] Für 1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butylferrocen **3b** liegt die Energiebarriere der Ringrotation mit $\Delta G^* = 54.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ etwas niedriger: W. Luke, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3241–3243.

[10] Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3d** liefert nach Zusatz des chiralen Shift-Reagens Europium(III)-tris[3-heptafluorpropylhydroxymethylen]-*d*-camphorat [$\text{Eu}(\text{hfc})_3$] keinen Hinweis auf das Vorliegen des racemischen *anti*-Isomers.

[11] Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in CH_2Cl_2 bei -20°C mit Bu_4NPF_6 (0.1 M) als Leitsalz durchgeführt und gegen Cobaltoocene/Cobaltocen ($E_{\text{ox}} = -1.04 \text{ V}_{\text{SCE}}$) gecheckt. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 100 mVs^{-1} ; Arbeitselektrode: Pt-Knopf; Referenzelektrode: Pt-Draht.

[12] Eine bis 250°C durchgeführte Differentialkalorimetrie(DSC)-Messung weist auf keine topochemische Festkörperpolymerisation hin.

[13] Das Oligomerengemisch ist in *n*-Pentan gut löslich und zeigt im MALDI-TOF-Massenspektrum Molekülmassen bis $M = 9200$ (Molekülmasse des 20mers von **3d**).

[14] Verbreiterte $^1\text{H-NMR}$ -Ringprotonensignale beobachteten auch Watanabe et al. bei Ferroceno[1.1]ruthenophan. Dieser Befund wurde auf ein in Lösung bestehendes schnelles Gleichgewicht zwischen den *syn*-Konformeren (*syn*-A und *syn*-B) zurückgeführt, das über eine *twist*-Form verläuft. Möglicherweise liegt auch im Falle des Ferrocenophans **6** ein solches Gleichgewicht vor: a) M. Watanabe, A. Nagasawa, I. Motoyama, T. Takayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2127–2136; b) U. T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700–716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 702–718.

[15] Kristallstrukturanalyse: Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer, $\text{Mo}_{\text{Ka}}\text{-Strahlung}$ (Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71093 \text{ \AA}$), $T = 298 \text{ K}$; Kristallabmessungen $0.6 \times 0.25 \times 0.1 \text{ mm}^3$; $\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{Fe}_2$; $M_r = 913.10$; $a = 16.157(4)$, $b = 12.041(2)$, $c = 28.564(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.0(0)$, $\beta = 105.85(1)$, $\gamma = 90.0(0)^{\circ}$, $V = 5346(2) \text{ \AA}^3$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.135 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.58 \text{ mm}^{-1}$, 6478 unabhängige Reflexe mit $1.32 \leq 2\theta \leq 20.98^{\circ}$, 5674 beobachtete mit $F_0 \leq 4\sigma(F)$; $R(F) = 0.0349$, $R_w(F) = 0.1017$. Strukturlösung und Verfeinerung: SHELXS-86, SHELXL-93, LSQ-Rechnung, Differenz-Fourier-Synthese, H-Atome der *tert*-Butylgruppen geometrisch positioniert. Graphik: PLUTON-93. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur)

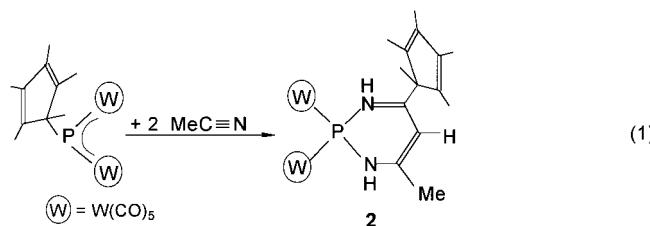
turfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-162621“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[16] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 1068–1074.
 [17] M. Drößmar-Wolf, *Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Iron-Organic Compounds, Part A, Vol. 11* (Hrsg.: A. Slawish), Springer, Berlin, **1995**, S. 9–10.
 [18] Der Abstand ist jedoch nahezu identisch mit den von Okuda et al. bei 1,1',2,2',3,3'-Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen gefundenen Fe-C_{cp}-Abständen, die zwischen 205.0 und 211.3 pm liegen: J. Okuda, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1899–1905.
 [19] C. LeVanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2700–2704.
 [20] J. A. Kramer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3330–3337.

nur im Falle des gespannten Dreiringes von 2H-Azaphosphiren bei höheren Temperaturen ein, wie kürzlich von Streubel et al. gezeigt wurde.^[13]

Im Folgenden berichten wir über eine glatt verlaufende Insertion von Nitrilen in die ungespannte P-C-Bindung von [Cp*P{W(CO)₅}₂] **1**, bei der bereits bei Raumtemperatur je nach eingesetztem Nitril ein Dihydro-1,3,2-diazaphosphinin oder ein Benzo-1,2-azaphosphol gebildet wird. Die Synthese der letzten Verbindung wird von einer zusätzlichen C-H-Bindungsaktivierung bei Raumtemperatur begleitet und stellt einen neuen und einfachen Syntheseweg zu dieser Verbindungsklasse dar.

Beim Rühren der tiefblauen Lösung von **1** in Toluol mit Acetonitril im Überschuss wird bereits bei Raumtemperatur ein Farbwechsel nach Rot beobachtet [Gl. (1)].^[14] Nach der



Insertion von Nitrilen in die P-C-Bindung von $[(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ – ein neuer Zugang zu Phosphorheterocyclen**

Michael Schiffer und Manfred Scheer*

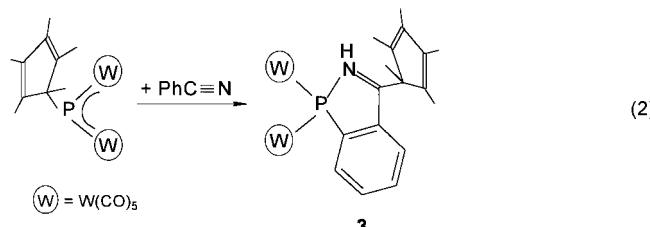
Professor Dieter Sellmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei thermischer Aktivierung von [Cp*P{W(CO)₅}₂] **1** (Cp* = $\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5$) findet eine Cp*-Wanderung vom P-Atom zum Übergangsmetallatom statt, wobei das hochreaktive Intermediat [Cp*(CO)₂W≡P → W(CO)₅] **A** entsteht.^[1] Die Chemie dieses Intermediates eröffnet viel versprechende Zugänge zu einer Vielzahl von neuen Phosphametallaheterocyclen. So führt die Abfangreaktion mit Phosphaalkinen^[1] und Alkinen^[2] über eine formale [2+2]-Cycloaddition zu neuen Hauptgruppenelement-Übergangsmetall-Käfigverbindungen. In Fortführung dieser Untersuchungen versuchten wir, Nitrile zum Abfangen des Intermediates **A** einzusetzen. Überraschenderweise beobachteten wir jedoch Insertionen in die P-C-Bindung der Ausgangsverbindung.

Insertionen von Organonitrilen in Metall-Wasserstoff- und Metall-Kohlenstoff-Bindungen sind bekannte Prozesse.^[3] Weiterhin ist bekannt, dass sich Nitrile in die Mo-Cl-Bindung von MoCl₅,^[4] in die Zr-O-Bindung von [Cp*₂Zr=O],^[5] und in E-N-Bindungen (E = B,^[6] Al,^[7] P,^[8] Pt^[9]) einlagern. Kürzlich berichteten Neumüller et al. über die CsX-katalysierte Trimerisierung von Acetonitril mit EMe₃ (E = Element der 13. Gruppe), wobei sich unter CH₄-Eliminierung die Verbindungen [Me₂E{HNC(Me)}₂]CCN] (E = Al,^[10] Ga,^[11] In^[12]) bilden. Dagegen schieben sich Nitrile in eine P-C-Bindung

Aufarbeitung und Kristallisation aus Dichlormethan wird das 1,2-Dihydro-1,3,2-diazaphosphinin **2** als rote, kristalline Verbindung in 88 % Ausbeute erhalten. Der Komplex **2** ist entstanden, indem sich in die P-C-Bindung von **1** zwei Moleküle Acetonitril unter C-C-Bindungsknüpfung und anschließender Wanderung zweier β -H-Atome eingelagert haben. Um die Hypothese der 1,3-H-Wanderung von Acetonitril zu den N-Atomen zu überprüfen, wurde die Reaktion (1) mit CD₃CN durchgeführt. Tatsächlich enthält das entstehende Produkt **2a** an den N-Atomen Deuterium, was die 1,3-D-Wanderung belegt.

Um die Insertionsreaktion zu verhindern und das [2+2]-Cycloadditionsprodukt aus dem Intermediat [Cp*(CO)₂W≡P → W(CO)₅] **A** und einem Nitril zu erhalten, wurden weiterhin ausschließlich Organonitrile ohne β -Wasserstoffatome eingesetzt. Bei der Verwendung von tBuC≡N als Abfangreagens trat selbst nach 48-stündigem Erhitzen unter Rückfluss in Toluol keine Reaktion ein. ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch konnte weder ein Insertions- noch ein Additionsprodukt nachgewiesen werden. Jedoch entsteht mit Benzonitril als Reaktionspartner von **1** bereits bei Raumtemperatur^[14] das 3,4-Benzo-1H-1,2-azaphosphol **3** in 43 % Ausbeute [Gl. (2)]. Die Bildung von **3** deutet darauf hin, dass nach dem Einschub des Nitrils in die P-C-Bindung die C-H-Bindung aktiviert wird.



[*] Prof. Dr. M. Scheer, Dr. M. Schiffer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe
 76128 Karlsruhe (Deutschland)
 Fax: (+49) 721-608-7021
 E-mail: mascheer@chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. M. Schiffer dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.