

REAKTIONEN DES DIPHOSPHEN-KOMPLEXES $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{PhP}=\text{PPh}-\text{Cr}(\text{CO})_5$ *

JUTTA BORM, GOTTFRIED HUTTNER **, OLLI ORAMA und LASZLO ZSOLNAI

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz (B.R.D.)

(Eingegangen den 10. August 1984)

Summary

The diphosphene compound $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{Ph}-\text{P}=\text{P}-\text{Ph}$ (II), which is formed from $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_3\text{Ph}-\text{P}=\text{P}-\text{Ph}$ (I) at 70°C , reacts with HX (X = OH, OMe, NHBu, Cl) to give the diphosphane species $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{PhP}(\text{H})-(\text{X})\text{PPh}$ (III) with complete threo-selectivity. Addition of Br_2 to II leads to a mixture of both diastereoisomeric forms of $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{PhP}(\text{Br})-(\text{Br})\text{PPh}$ (IV). Sulfur adds in an erythro-selective 2 + 1-cycloaddition, yielding the thiadiphosphirane compound Va. Similarly, CH_2N_2 gives the diphosphirane complex Vb. 2 + 4-Cycloadditions of cyclopentadiene or 2,3-dimethylbutadiene lead to the expected Diels–Alder type addition products VI. The novel compounds have been characterized by analytical and spectroscopic data as well as five X-ray structural analyses.

Zusammenfassung

Der Diphosphen-Komplex $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{Ph}-\text{P}=\text{P}-\text{Ph}$ (II), der aus $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_3\text{Ph}-\text{P}=\text{P}-\text{Ph}$ (I), bei 70°C erhalten wird, reagiert mit Verbindungen HX (X = OH, OMe, NHBu, Cl) in strenger threo-Selektivität zu den Diphosphan-Komplexen $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{PhP}(\text{H})-(\text{X})\text{PPh}$ (III). II addiert Br_2 unter Bildung eines Gemisches der beiden diastereomeren Formen von $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{PhP}(\text{Br})-(\text{Br})\text{PPh}$ (IV). Schwefel wird in einer 2 + 1-Cycloaddition erythro-selektiv unter Bildung des Thiadiphosphiran-Komplexes Va addiert. Analog bildet CH_2N_2 den Diphosphiran-Komplex Vb. 2 + 4-Cycloadditionen mit Cyclopentadien bzw. 2,3-Dimethylbutadien führen zu den erwarteten Diels–Alder-Addukten VI. Die neuen Verbindungen werden analytisch, spektroskopisch sowie in fünf Fällen durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

Die Komplexstabilisierung von Strukturhomologen $\text{R}-\text{X}=\text{X}-\text{R}$ der Azoverbindungen $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ durch side-on-Koordination der reaktiven $\text{X}=\text{X}$ -Mehrfach-

* Herrn Prof. Dr. Kurt Issleib, Halle, zum 65. Geburtstag gewidmet.

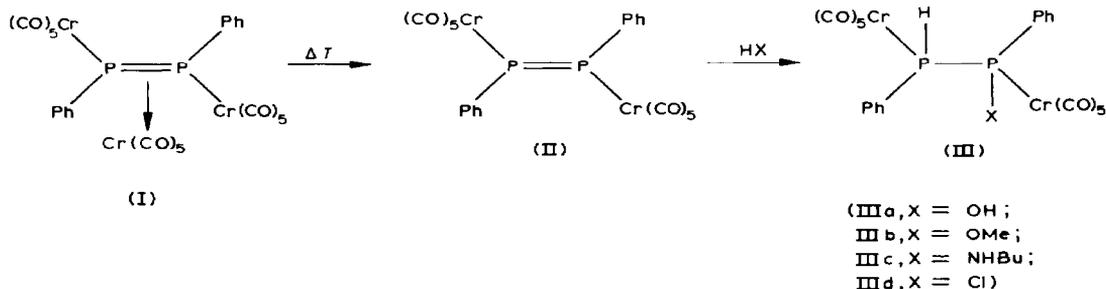
** Korrespondenz-Autor.

bindung ist für $X = P$ [1], $X = As$ [2] und auch $X = Sb$ [3] seit einiger Zeit bekannt. Die freien Liganden $R-X-X-R$ konnten dagegen erst in den letzten Jahren charakterisiert werden ($RP=PR$ [4], $RAs=AsR$ [5], $RP=AsR$ [6], $RP=SbR$ [7]). Als notwendige Bedingung für ihre Beständigkeit erwies sich hier die Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Gruppen R .

Wir konnten vor kurzem zeigen, dass die Verbindungen $R-P=P-R$ auch mit kleinen Resten wie $R = \text{Phenyl}$ stabil sind, wenn man die "freien" Elektronenpaare an beiden Phosphorzentren durch 16-Elektronen-Metallkomplexfragmente blockiert [8]. So lässt sich aus der dreikernigen Verbindung I die side-on gebundene $Cr(CO)_5$ -Gruppe thermisch unter Bildung von II, mit freier $P=P$ -Doppelbindung, abspalten. Wir berichten hier über Additionsreaktionen der freien $P=P$ -Doppelbindung von II.

Stereoselektive *trans*-Addition von HX

Die permanganat-farbene Verbindung II reagiert mit Alkoholen, Aminen und Säuren unter Gelbfärbung rasch zu den jeweils erwarteten Diphosphanen. Für die Synthese bequemer ist die Verwendung von I als Edukt, das bei $70^\circ C$ II freisetzt [8], welches dann mit HX abreagiert.



Die Reaktionen verlaufen nahezu quantitativ und streng stereoselektiv, d.h. von den vier möglichen Stereoisomeren, dem Threo- und dem Erythro-Paar, bildet sich stets nur die Threo-Form, welche der *trans*-Addition von H und X an die $P=P$ -Doppelbindung entspricht.

In den ^{31}P -NMR-Spektren von III beobachtet man stets nur zwei Phosphorresonanzsignalgruppen, die über Protonentkopplung eindeutig der PH - und der PX -Gruppe zugeordnet werden können. Die Signale der Additionsverbindungen III–VI finden sich in dem für Diphosphan-Komplexe üblichen Verschiebungsbereich. Die farbgebende Bande von II, die auf $d-\pi^*$ -Übergänge zurückzuführen ist, verschwindet bei den Additionsverbindungen: Die Additionsverbindungen III–VI sind gelb- bis gelborangefarbene Verbindungen.

Entsprechend beobachtet man im 1H -NMR-Spektrum für den phosphorständigen Wasserstoff ein Doppeldoublett mit $^1J(PH)$ um 320 Hz und $^2J(PH)$ um 15 Hz (Tab. 1). Diese Werte entsprechen bekannten $^1J(PH)$ - und $^2J(PH)$ -Kopplungen [9]. Auch die $J(PH)$ -Kopplungen zu den organischen Gruppen X entsprechen, soweit sie aufgelöst werden konnten, den üblichen Werten (Tab. 1).

Für IIIa war die Röntgenstrukturanalyse ($R = 0.058$) durch eine Fehlordnung von H und OH erschwert, Dennoch konnte auch hier die *trans*-Addition von H und OH an II eindeutig bewiesen werden (Fig. 1, Tab. 2).

Für IIIc wurde ohne Erschwerung durch Fehlorderungsphänomene ($R = 0.046$) ebenfalls die einer *trans*-Addition von H und NHBu entsprechende *threo*-Form (Fig. 1, Tab. 2) gefunden [24,25].

Wir nehmen an, dass die Addition von HX an II ähnlich der Addition an C=C-Mehrfachbindungen von vornherein stereoselektiv als *trans*-Addition erfolgt. Gegen diese Hypothese könnte man einwenden, dass die P-H-Gruppierungen in III eine Epimerisierung von der Art erlauben könnten, wie sie für $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{-As}_2\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ als säure- oder basenkatalysierte Reaktion nachgewiesen werden konnte [10]. Eine solche Epimerisierung erscheint jedoch bei III auf Grund der gegenüber As-H festeren P-H-Bindung weniger wahrscheinlich.

Addition von HX an die P=P-Doppelbindung von Diphosphenen ist auch für freie nur durch sterisch anspruchsvolle Gruppierungen stabilisierte Diphosphene bekannt. So reagiert R-P=P-R für $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ unter schonenden Bedingungen

(Fortsetzung s. S. 58)

TABELLE I

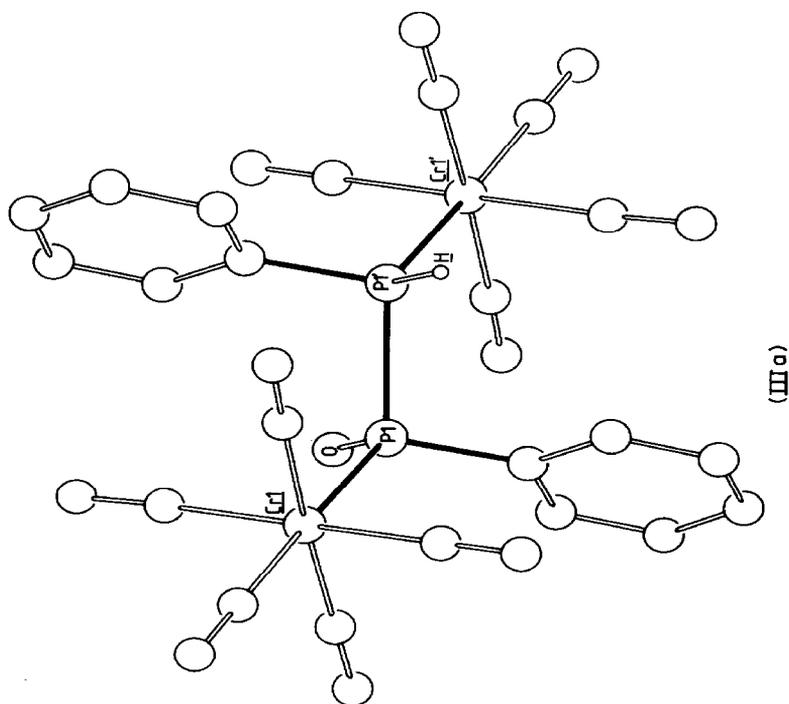
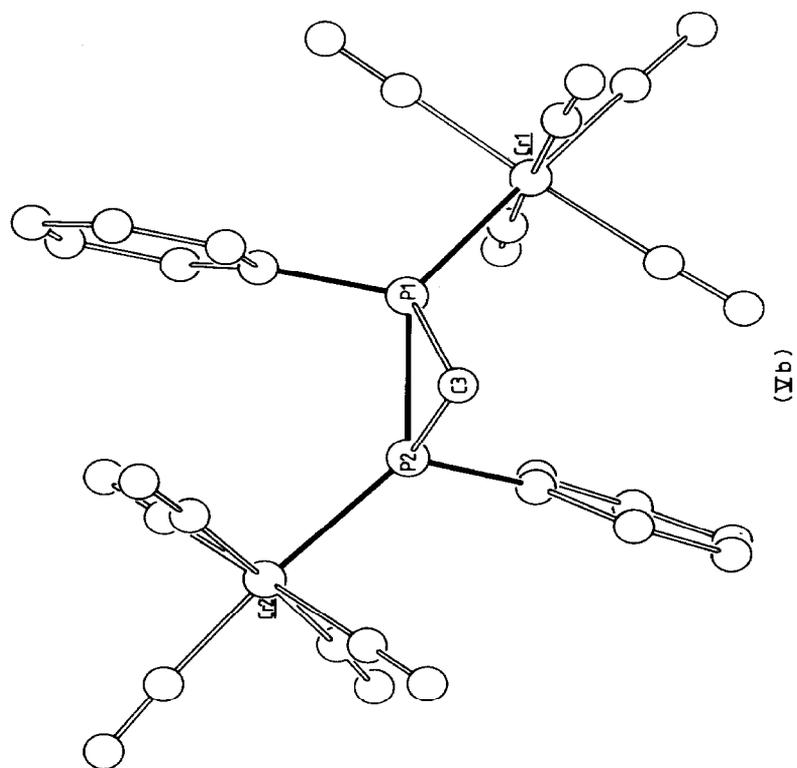
SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN III-VI

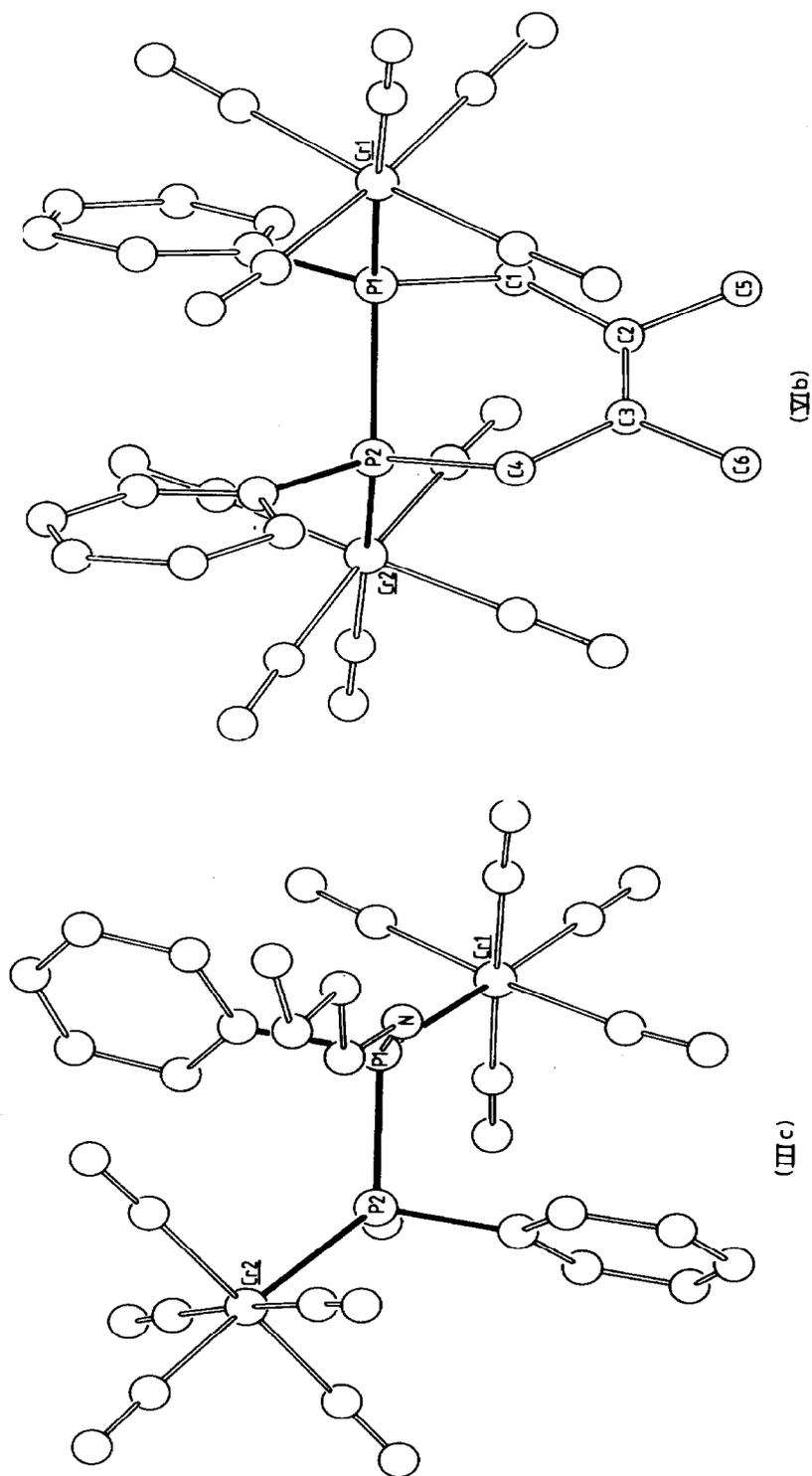
Verbindung	$^{31}\text{P-NMR}^a$	$^1\text{H-NMR}^b$	IR ^c ($\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}), n-Pentan)
IIIa	171.5 (D, $J(\text{PP})$ 154) 43.6 (Q, $^1J(\text{PH})$ 320)	3.63 (S, 1H): OH 5.76 (Q, 1H, $^1J(\text{PH})$ 320, $^2J(\text{PH})$ 16): PH 7.4-7.6 (M, 10H): Ph	2073w, 2063m, 1963s, 1943msh
IIIb	185.9 (D, $J(\text{PP})$ 172) 47.6 (Q, $^1J(\text{PH})$ 318)	3.99 (D, 3H, $^1J(\text{PH})$ 13): CH_3 5.73 (Q, 1H, $^1J(\text{PH})$ 318, $^2J(\text{PH})$ 14): PH 7.4-7.6 (M, 10H): Ph	2072w, 2061m, 1959s, 1954s, $\nu(\text{PH})$ (Toluol) 2311w 2060m, 1952vs, 1941s $\nu(\text{PH})$ (Toluol) 2296
IIIc	108.7 (D, $J(\text{PP})$ 163) 18.2 (Q, $^1J(\text{PH})$ 309)	1.03 (T, 3H, $J(\text{HH})$ 7): CH_3 1.28-1.98 (M, 4H), 2.22-2.47 (M, 2H): CH_2 3.24-3.55 (M, 1H): NH 5.88 (Q, 1H, $^1J(\text{PH})$ 309, $^2J(\text{PH})$ 16): PH 7.4-7.6 (M, 10H): Ph	2077w, 2065m, 1972m, 1962s, 1958(sh), 1947m $\nu(\text{PH})$ (Toluol) 2301 2078w, 2067m, 2008w, 2000w, 1969s, 1961sh, 1952m
IIId	157.7 (D, $J(\text{PP})$ 186) 62.6 (Q, $^1J(\text{PH})$ 323)	6.25 (Q, 1H, $^1J(\text{PH})$ 323, $^2J(\text{PH})$ 17): PH 7.4-7.7 (M, 10H): Ph	2077w, 2065m, 1972m, 1962s, 1958(sh), 1947m $\nu(\text{PH})$ (Toluol) 2301 2078w, 2067m, 2008w, 2000w, 1969s, 1961sh, 1952m
IV	156.1/163.5 (1/1.4)	7.4-7.6 (M, 10H): Ph	2078w, 2067m, 2008w, 2000w, 1969s, 1961sh, 1952m
Va	19.7	7.5-8.2 (M, 10H): Ph	2066m, 1970s, 1966s
Vb	-69.7	2.3 (S, 2H): CH_2 , 7.4-7.6 (M, 10H): Ph	2062m, 1957s
VIa	79.6 (D, $J(\text{PP})$ 209)	2.3 (M, 2H): CH_2	2059m, 1961s, 1949s,
	64.0 (D, $J(\text{PP})$ 209)	4.3 (M, 2H): $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	1941s, 1931m
		6.5 (M, 2H): $\begin{array}{c} \\ =\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	
		7.4-7.7 (M, 10H): Ph	
VIb	26.5	1.8 (S, 6H): CH_3 2.5-3.2 (M, 4H): CH_2 7.4-7.6 (M, 10H): Ph	2070w, 2059m, 1949s, 1932m

^a δ , 273 K, gel. 85% H_3PO_4 mit $\delta(\text{P}(\text{OMe})_3)$ 139 ppm, in CH_2Cl_2 , D = Duplett, Q = Quartett, J in Hz.

^b δ , TMS (ext.), S = Singulett, D = Duplett, Q = Quartett, M = Multipllett, T = Triplet. (J in Hz).

^c vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter.





(IIIc)

Fig. 1. Molekülstrukturen der Verbindungen IIIa, IIIc, Vb und VIb.

TABELLE 2

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) [25]

Verbindung	Abstände ^a	Winkel ^a		
IIIa	P(1)–P(1')	223.0(3)	Cr(1)–P(1)–P(1')	122.6(1)
	P(1)–Cr(1)	234.8(2)	P(1')–P(1)–O	95.9(3)
	Cr(1)–C _{CO}	186.6(6)–190.8(6)	Cr(1)–P(1)–O	116.3(8)
	P(1)–O	156.6(8)		
IIIc	P(1)–P(2)	225.5(4)	Cr(1)–P(1)–P(2)	117.7(1)
	Cr(1)–P(1)	235.5(3)	Cr(2)–P(2)–P(1)	128.3(1)
	Cr(2)–P(2)	238.4(3)	P(2)–P(1)–N	105.7(3)
	Cr(1)–C _{CO}	188(1)–190.8(9)	P(1)–P(2)–H	99
	Cr(2)–C _{CO}	186(1)–191.3(9)	Cr(1)–P(1)–N	113.8(3)
	P(1)–N	166.0(8)	Cr(2)–P(2)–H	112
	P(2)–H	128		
Vb	P(1)–P(2)	216.1(5)	Cr(1)–P(1)–P(2)	130.0(1)
	Cr(1)–P(1)	232.9(4)	Cr(2)–P(2)–P(1)	134.5(2)
	Cr(2)–P(2)	231.3(4)	P(2)–P(1)–C(3)	54.3(3)
	Cr(1)–C _{CO}	183(1)–191(1)	P(1)–P(2)–C(3)	54.2(3)
	Cr(2)–C _{CO}	184(1)–189(1)	Cr(1)–P(1)–C(3)	123.4(3)
	P(1)–C(3)	185(1)	Cr(2)–P(2)–C(3)	123.3(3)
	P(2)–C(3)	184.9(9)	P(1)–C(3)–P(2)	71.5(4)
VIb	P(1)–P(2)	220.8(2)	Cr(1)–P(1)–P(2)	123.3(1)
	Cr(1)–P(1)	239.1(2)	Cr(2)–P(2)–P(1)	122.2(1)
	Cr(2)–P(2)	238.7(2)	P(2)–P(1)–C(1)	93.2(2)
	Cr(1)–C _{CO}	184.1(5)–189.3(5)	P(1)–P(2)–C(4)	93.9(2)
	Cr(2)–C _{CO}	183.6(6)–188.1(5)	Cr(1)–P(1)–C(1)	113.6(2)
	P(1)–C(1)	182.2(5)	Cr(2)–P(2)–C(4)	116.0(2)
	P(2)–C(4)	181.5(5)	C(1)–C(2)–C(3)	127.2(5)
	C(1)–C(2)	150.2(6)	C(4)–C(3)–C(2)	125.8(4)
	C(3)–C(4)	150.8(7)		
	C(2)–C(3)	130.8(7)		

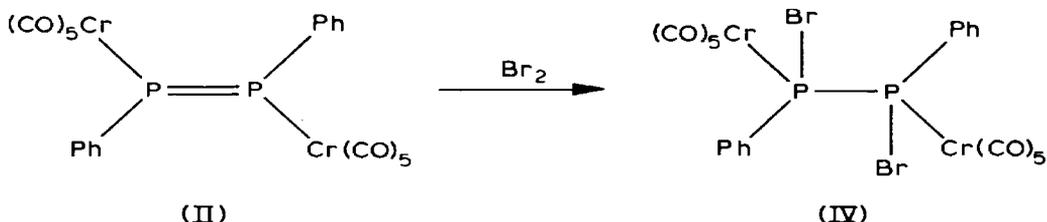
^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

zu 1,2-Additionsprodukten [11]. Die so erhaltenen Diphosphane werden durch weiteres HCl an der P–P-Bindungen gespalten [11,12]. Bei der Synthese der Komplexe III tritt unter den Reaktionsbedingungen (70°C) trotz eines jeweiligen Überschusses an HX keine Spaltung ein, obwohl in den dabei zu erwartenden Komplexen L_nM_nPR(H)X die sonst nur bei ausreichender sterischer Hinderung [13] beständigen sekundären Phosphane RP(H)X stabile Übergangskomplexe bilden können [14].

Ähnlich wie bei der Synthese von freien Diphosphanen aus Chlor-Diphosphanen [15] lässt sich auch aus IIIId mit DBU HCl unter Bildung von II abspalten.

Addition von X₂

Mit äquimolaren Mengen Br₂ reagiert II, das aus I in n-Hexan bei 65°C freigesetzt wird, unter Brom-Addition zu IV.



Die zu IV analogen Dichlorverbindungen wurden bereits früher beschrieben [16], ebenso ist IV selbst vor kurzem aus dem freien Liganden [17] und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ dargestellt worden [18].

Die Addition von Brom verläuft offenbar nicht stereoselektiv: Im ^{31}P -NMR-Spektrum treten zwei Phosphorresonanzsignale nahezu gleicher Intensität auf. Wie bei dem aus $\text{Ph}_2\text{P}_2\text{Br}_2$ dargestellten Komplex IV [18] sind diese Signale der meso- und der racemischen Form zuzuordnen. Es ist interessant, dass die Formen in etwa gleicher Menge entstehen; für die analogen Dichlordiphosphan-Komplexe wurde gezeigt, dass die sterisch ungünstige Anordnung der Substituenten in der racemischen Form zu einer deutlichen Schwächung der P–P-Bindung führt [16].

Im EI-Massenspektrum von IV fällt auf, dass die Abspaltung der beiden Brom-Substituenten vor der Abspaltung der CO-Gruppen erfolgt, so dass neben dem Signal für das Molekülion von IV ein gleich starkes Signal für II beobachtet wird.

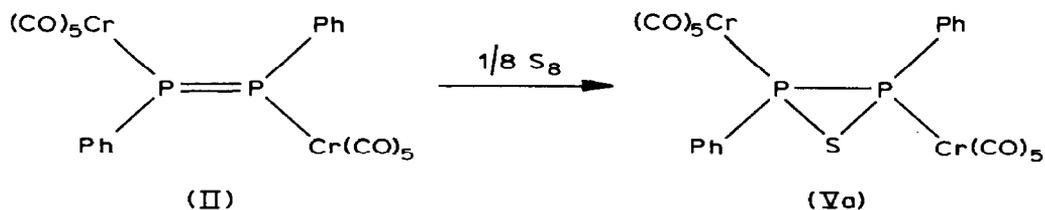
Der offenbar bevorzugten Bildung von II entspricht die Beobachtung, dass aus Lösungen von IV in Methylenchlorid durch Zink-Pulver reduktive Enthalogenierung zu II eintritt. Während die Bildung von II zweifelsfrei durch optische Spektren, ^{31}P -NMR und IR-Spektrum belegt wird, eignet sich diese Reaktion nicht zur Reindarstellung von II, da sich die Reaktionsprodukte bei der Chromatographie an Silikagel zersetzen.

Das Arbeiten mit IV ist weiter durch dessen Lichtempfindlichkeit erschwert: Gelbe Lösungen von IV verfärben sich beim Zutritt von Tageslicht rot-violett. Ebenso verfärbt sich IV im Festkörper dunkel. Es wurde nicht geklärt, ob die Photolysereaktion von einer P–Br-Bindungsspaltung ausgeht oder ob die sicher ungewöhnlich lange und lockere P–P-Bindung [16] von IV homolytisch gespalten wird. Wegen der relativ hohen Stabilität von zu RPX-Radikalen isoelektronischen RS-Radikal-Liganden erscheint diese zweite Alternative nicht unwahrscheinlich [19].

Cycloadditionen

2 + 1-Additionen

Schwefel. Mit äquimolaren Mengen Schwefel reagiert II, das aus I thermisch freigesetzt wird, zum gelben Additionsprodukt Va.



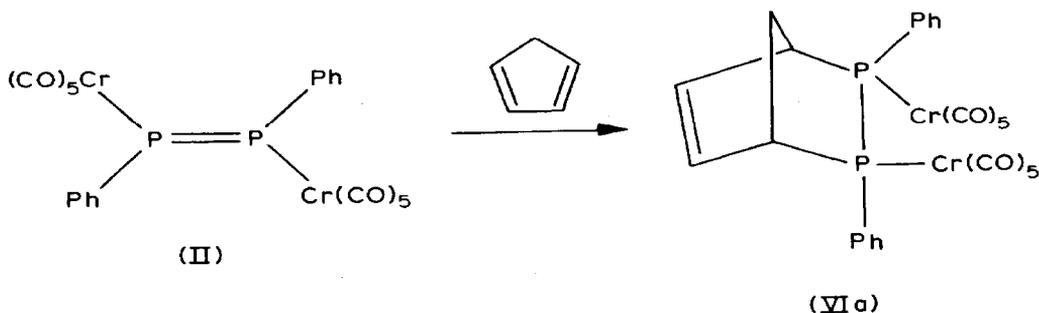
Freie Thiadiphosphirane sind über 1,2-Dimetallodiphosphane [20] durch Kondensation sowie durch partielle Entschwefelung von RPSCl_2 [21] und auch als Cycload-

Diphosphene beobachteten Reaktionsverhalten gegenüber Diazoalkanen [22].

Das sehr einfache IR-Spektrum zeigt ebenso wie das Auftreten von nur einem ^{31}P -NMR-Resonanzsignal (Tab. 1), dass nur eine der beiden möglichen Stereoisomeren Formen des Diphosphiran-Komplexes Vb entstanden ist. Charakteristisch ist wieder die Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals, das mit -70 ppm die stärkste Hochfeldverschiebung aller hier beschriebenen Komplexe zeigt. Relativ zur ^{31}P -NMR-Resonanz freier Diphosphirane [20] ist das Signal von Vb durch die Koordination der freien Elektronenpaare an die elektronenziehenden $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen tieffeldverschoben. Die Strukturanalyse von Vb (Fig. 1, Tab. 2) belegt die Addition der Methylengruppe an die *trans*-Form von II. Ob die Bildung von Vb als direkte Methylenaddition oder im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition von Diazomethan mit nachfolgender N_2 -Eliminierung erfolgt, kann auf der Grundlage des vorliegenden experimentellen Materials nicht entschieden werden.

2 + 4-Addition

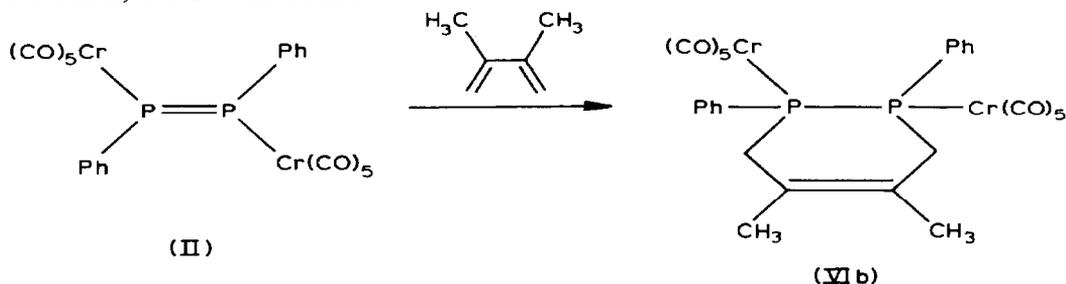
Besonders glatt verlaufen 2 + 4-Cycloadditionen mit II als Dienophil. Mit Cyclopentadien reagiert II zu VIa.



Während es nicht gelang, Einkristalle von VIa zu züchten, die für eine Strukturanalyse geeignet gewesen wären, erlaubt die Kombination von ^{31}P -NMR und ^1H -NMR-Spektren die Aussage, dass nur das der "synchronen" 2 + 4-Reaktion entsprechende Enantiomerenpaar entstanden ist (Tab. 1). Die beiden ^{31}P -NMR-Signale belegen das Vorliegen zweier miteinander koppelnder, chemisch unterschiedlicher Phosphoratome, wie es für VIa zu erwarten ist, bei denen alternierend die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe und der Phenylrest auf der der CH_2 -Brücke zugewandten Seite des Sechsrings liegen.

Die Multipllett-Struktur der durch die Phosphorkopplung zusätzlich komplizierten ^1H -NMR-Signale konnte auch bei 250 MHz nicht vollständig aufgelöst werden. Signallagen und Signal-Intensitäten (Tab. 1) erlauben jedoch im Vergleich mit Literaturdaten [23] eindeutig die in Tab. 1 getroffenen Zuordnungen.

Ebenso glatt wie mit Cyclopentadien verläuft die Reaktion mit 2,3-Dimethylbutadien, die zu VIb führt.



(Fortsetzung s. S. 64)

TABELLE 3
 MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN II, V UND VI

Ion	IIIa	IIIb	IIIc ^a	Va	Vb ^b	VIIa ^c	VIIb ^d
M ⁺	618(48)	632(33)	673(11)	632(17)	614(5)	666(12)	682(3)
M ⁺ - CO	590(1)	604(2)	-	-	586(1)	638(3)	654(1)
M ⁺ - 2CO	-	-	-	-	558(1)	610(1)	-
M ⁺ - 3CO	534(16)	548(6)	-	-	530(2)	582(8)	598(5)
M ⁺ - 4CO	506(6)	520(2)	-	520(12)	502(1)	554(3)	570(1)
M ⁺ - 5CO	478(49)	492(26)	533(14)	492(20)	474(10)	526(17)	542(3)
M ⁺ - 6CO	450(9)	464(1)	505(5)	-	446(3)	498(5)	514(5)
M ⁺ - 7CO	422(45)	436(39)	477(12)	436(6)	418(4)	470(14)	486(9)
M ⁺ - 8CO	394(16)	408(19)	449(22)	408(19)	390(23)	442(4)	458(3)
M ⁺ - 9CO	366(20)	380(10)	421(4)	380(27)	362(4)	414(4)	430(1)
M ⁺ - 10CO	338(63)	352(67)	393(45)	352(61)	334(33)	386(2)	402(14)
CrPPh ₂	162(14)	162(7)	162(3)	-	162(2)	162(10)	162(4)
CrPPh	160(6)	160(6)	160(6)	-	160(15)	160(3)	160(4)
PPh	108(100)	-	108(9)	-	108(9)	108(20)	108(100)
C ₇ H ₇	91(74)	91(100)	-	-	-	91(34)	91(31)
Cr	52(73)	52(46)	52(57)	-	52(100)	52(100)	52(100)

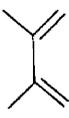
^a nBuH₂⁺ 73(5), C₄H₉⁺ 57(7), C₃H₅⁺ 41(14). Ausserdem ist das Fragment (CO)₅CrP(Ph)N(Bu)(H) 372(100) zusammen mit allen seinen Decarbonylierungsstufen zu beobachten. ^b M⁺ - 10CO - Cr 282(43), ^c C₅H₆⁺ 66(59), C₃H₃⁺ 39(20), ^d M⁺ - 10CO - Cr 350(42), M⁺ - 10CO - 2Cr 298(10), M⁺ - 10CO - Cr -  - Cr - 268(61), C₃H₇⁺ 43(17), C₃H₅⁺ 41(13).

TABELLE 4

SYNTHESE- UND ANALYSENDATEN ZU III UND VI

Verbin- dung	Summenformel (Molmasse)	Reagens	Reaktionszeit nach Zugabe (min)	Laufmittel	Ausbeute ^a mg (%)	Schmp. ^b (°C)	Analysen (Gef. (ber.) (%))				
							C	H	N	Cr	
IIIa	C ₂₂ H ₁₂ O ₁₁ P ₂ Cr ₂ (618.27)	10% H ₂ O in THF	20	CH ₂ Cl ₂ /THF 5/1	40 (50)	151	43.08 (42.72)	2.28 (1.94)			17.09 (16.83)
IIIb	C ₂₃ H ₁₄ O ₁₁ P ₂ Cr ₂ (632.30)	CH ₃ OH	20	n-Pentan/Toluol 1/2	60 (73)	135	44.11 (43.67)	1.93 (2.21)			16.42 (16.45)
IIIc	C ₂₆ H ₂₁ NO ₁₀ P ₂ Cr ₂ (673.39)	n-C ₄ H ₉ NH ₂	5	n-Pentan/Toluol 1/1	60 (68)	134	46.60 (46.36)	3.18 (3.12)	2.06 (2.08)		15.24 (15.45)
VIa	C ₂₇ H ₁₆ O ₁₀ P ₂ Cr ₂ (666.36)	C ₃ H ₆	15	n-Pentan/Toluol 1/1	50 (58)	208	49.04 (48.65)	2.06 (2.40)			15.48 (15.62)
VIb	C ₂₈ H ₂₀ O ₁₀ P ₂ Cr ₂ (682.40)	2,3-Dimethylbutadien	30	n-Pentan/Toluol 1/1	50 (56)	171	49.61 (49.27)	2.56 (2.93)			15.01 (15.25)

^a Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes I. ^b Unkorrigierte Werte, Zersetzung.

VIb zeigt nur ein ^{31}P -NMR-Signal. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man getrennte Signalgruppen für die einzelnen Protonensorten im richtigen Intensitätsverhältnis (Tab. 1).

Auch die einfache Form des $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrums deutet auf das Vorliegen nur eines Isomeren hin. Die Röntgenstrukturanalyse von VIb (Fig. 1, Tab. 2) zeigt, dass das Reaktionsprodukt dem Ergebnis einer 2 + 4-Cycloaddition von Dimethylbutadien an das als Dienophil eingesetzte II entspricht. Eine Cycloreversion wie sie bei den Addukten von Cyclopentadien an freie Diphosphene beobachtet wird [15], tritt für VI unterhalb von 170°C nicht ein.

Die strenge Stereoselektivität, mit der Additionsreaktionen an die P=P-Doppelbindung des Phosphobenzolkomplexes II ablaufen, macht komplexstabilisierte Diphosphene zu potentiell interessanten Synthesezwischenstufen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 als Schutzgas in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Kieselgel: Woelm-Pharma, Korngrösse 0.063–0.200 mm; Kieselgur: Riedel de Haën; IR-Spektren: Zeiss, IMR 40, CaF_2 -Küvetten; ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker WP 80-FT; ^1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80-FT und Bruker WM 250.

Massenspektren: Finnigan (Varian) MAT 112 S. Die für die Identifikation der Verbindungen III, V und VI sehr nützlichen Massenspektren sind in Tab. 3 zusammengefasst. Das Massenspektrum von IV wird bei der Darstellung von IV beschrieben.

Darstellung der Verbindungen IIIa, IIIb, IIIc, VIa, VIb

100 mg (0.13 mmol) I werden in 30 ml Toluol gelöst und 15 min bei 70°C gerührt. Dabei tritt ein Farbwechsel von rot nach violett ein. Anschliessend gibt man 1 ml Reagens zu und rührt so lang weiter, bis die Lösung gelb gefärbt ist (vgl. Tab. 4). Man entfernt das Lösungsmittel bei 10^{-2} mbar, zieht den Rückstand auf 1 ml Kieselgel auf und chromatographiert bei -30°C über Kieselgel (Säulendimension 20×1.5 cm). Umkristallisation aus Toluol/n-Pentan. Laufmittelverhältnisse, Ausbeuten, Schmelzpunkte, Molmassen und Analysendaten der Verbindungen IIIa, IIIb, IIIc, VIa und VIb sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Darstellung der Verbindung IIIId

100 mg (0.13 mmol) I werden in 30 ml Toluol gelöst und 15 min bei 70°C gerührt, wobei ein Farbwechsel von rot nach violett eintritt. Man leitet nun so lang einen schwachen Strom getrocknetes HCl-Gas in die Lösung, bis diese sich gelb gefärbt hat (ca. 60 min). Man entfernt das Lösungsmittel bei 10^{-2} mbar, zieht den Rückstand auf 1 ml Kieselgel auf und chromatographiert bei -30°C über Kieselgel (Säulendimension 20×1.5 cm). Mit Toluol/ CH_2Cl_2 1/1 eluiert man IIIId als gelbe Zone, das nach Umkristallisieren aus Toluol/n-Pentan in Form gelber Kristalle anfällt. Ausb. 40 mg (48% bez. auf I), Schmp. 128°C (Zers.).

Gef.: C, 41.90; H, 1.22; Cr, 15.85. $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{ClO}_{10}\text{P}_2\text{Cr}_2$ (636.72) ber.: C, 41.50; H, 1.73; Cr, 16.35%.

Darstellung der Verbindung IV

100 mg (0.13 mmol) I werden in 50 ml n-Hexan gelöst und 90 min bei 65°C

gerührt, wobei ein Farbwechsel von rot nach violett eintritt. Nach dem Abkühlen gibt man von 0.5 ml einer frisch bereiteten 1-molaren Lösung Br_2 in n-Hexan soviel zu, bis eine konstante Gelbfärbung eingetreten ist. Man entfernt das Lösungsmittel im Dunkeln bei 10^{-2} mbar, wäscht dreimal mit 5 ml n-Pentan und filtriert mit CH_2Cl_2 über Kieselgur im Dunkeln. Nach Umkristallisieren aus Toluol/n-Pentan fällt IV als gelbes Kristallpulver an. Ausb. 40 mg (40% bez. auf I), Schmp. 145°C (Zers.).

Gef.: C, 33.71; H, 0.88; Cr, 13.45; P, 8.13. $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Cr}_2$ (759.84) ber.: C, 34.74; H, 1.31; Cr, 13.68; P, 8.16%.

MS [*m/e* (rel.Int.)]: M^+ 762(1), $M^+ - \text{Br}$ 681(1), $M^+ - 2\text{Br}$ 600(12), $M^+ - 2\text{Br} - 2\text{CO}$ 544(3), $M^+ - 2\text{Br} - 4\text{CO}$ 488(8), $M^+ - 2\text{Br} - 5\text{CO}$ 460(7), $M^+ - 2\text{Br} - 6\text{CO}$ 432(6), $M^+ - 2\text{Br} - 7\text{CO}$ 404(7), $M^+ - 2\text{Br} - 8\text{CO}$ 376(36), $M^+ - 2\text{Br} - 10\text{CO}$ 320(20), $\text{P}_2\text{Ph}_2\text{Br}^+$ 297(30), P_2Ph_2^+ 216(31), CrPPh^+ 160(6), PPh^+ 108(31), Cr^+ 52(100).

Darstellung der Verbindung Va

100 mg (0.13 mmol) I werden in 30 ml Toluol gelöst und 15 min bei 70°C gerührt, wobei ein Farbwechsel von rot nach violett eintritt. Nach Zugabe von 5 mg (0.15 mmol S) S_8 rührt man 90 min bei 70°C weiter, wobei ein langsamer Farbwechsel nach gelb eintritt. Man entfernt das Lösungsmittel bei 10^{-2} mbar, zieht den Rückstand auf 1 ml Kieselgel auf und chromatographiert bei -30°C über Kieselgel (Säulendimension 20×1.5 cm). Mit Toluol/n-Pentan 1/1 eluiert man eine gelbe Zone, aus der Va nach Umkristallisieren aus Toluol/n-Pentan in Form gelber Blättchen anfällt. Ausb. 40 mg (48% bez. auf I), Schmp. 145°C (Zers.).

Gef.: C, 41.92; H, 1.36. $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{SP}_2\text{Cr}_2$ (632.31) ber.: C, 41.77; H, 1.58%.

Darstellung der Verbindung Vb

100 mg (0.13 mmol) I werden in 30 ml Toluol gelöst und 15 min bei 70°C gerührt, wobei ein Farbwechsel von rot nach violett eintritt. 5 ml einer frisch bereiteten 1.5 molaren etherischen Diazomethanlösung lässt man langsam in das Reaktionsgemisch tropfen, wobei ein Farbwechsel nach gelb eintritt. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum entfernt, der Rückstand auf 1 ml Kieselgel aufgezogen und bei -30°C über Kieselgel (Säulendimension 20×1.5 cm) chromatographiert. Mit Toluol/n-Pentan 1/1 eluiert man eine gelbe Zone, aus der Vb nach Umkristallisieren aus Toluol/n-Pentan in Form gelber Kristalle anfällt. Ausb. 50 mg (63% bez. auf I), Schmp. 158°C (Zers.). Gef.: C, 45.36; H, 1.49. $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Cr}_2$ (614.28) ber.: C, 44.95; H, 1.95%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/M, für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. J. Jochims und Herrn Dipl. Chem. H. Lang danken wir für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren und Herrn Dipl. Chem. K. Knoll für die Aufnahme der Massenspektren. Einer von uns (O.O.) dankt der Finnischen Akademie der Wissenschaften für ein Stipendium.

Literatur

- 1 J.C. Green, M.L.H. Green und G.E. Morris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 212; H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1358; B. Deppisch und H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 490 (1982) 129; P.S. Elmes, M.L. Scudder und B.O. West, *J. Organomet. Chem.*, 122 (1976) 281; H. Vahrenkamp und D. Wolters, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 154; J. Chatt, P.B. Hitchcock, A. Pidcock, Ch.P. Warrens und K.R. Dixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 932; K.M. Flynn, H. Hope, B.D. Murray, M.M. Olmstead und P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7750; M.M. Olmstead und P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1495; H.-D. Fenske, vorgetragen auf der Chemiedozententagung 1984, Konstanz.
- 2 G. Huttner, H.-G. Schmid, A. Frank und O. Orama, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 234; P.S. Elmes, P. Leverett und B.O. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 747; M. Jacob und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 153 (1978) 31.
- 3 G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth und O. Scheidsteiger, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 215; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 411.
- 4 A.H. Cowley, J.E. Kilduff, T.H. Newman und M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5820; A.H. Cowley, J.E. Kilduff, M. Pakulski und C.A. Stewart, 105 (1983) 1655; A.H. Cowley, J.E. Kilduff, J.G. Lasch, M.C. Norman, M. Pakulski, F. Ando und T.C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7751; A.H. Cowley, J.E. Kilduff, S.K. Mehrotra, N.C. Norman und M. Pakulski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 528; G. Bertrand, C. Couret, J. Escudié, S. Majid und J.-P. Majoral, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 3567; C. Couret, J. Escudié und J. Satgé, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 4941; M. Yoshifuji, I. Shima und N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4587; *ibid.*, 104 (1982) 6167; M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, T. Matsushita und K. Nishimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2495; M. Yoshifuji, K. Shibayama, I. Shima und N. Inamoto, *Phos. and Sulfur*, 18 (1983) 11; K.M. Flynn, M.M. Olmstead und P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2085; K.M. Flynn, B.D. Murray, M.M. Olmstead und P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7460; C.N. Smit, Th.A. van der Knaap und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 2031; M. Veith, V. Huch, J.-P. Majoral, G. Bertrand und G. Manuel, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 4219; V.D. Romanenko, E.O. Klebanskii, V.F. Shul'gin und L.N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.*, 54 (1984) 465; siehe auch *Lit. Zit.* 1,7,8,11,13 und 21.
- 5 A.H. Cowley, J.C. Lasch, N.C. Norman und M. Pakulski, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 978; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1493; C. Couret, J. Escudié, Y. Madaule, H. Ranaivonjatovo und J.-G. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 2769; siehe auch *Lit. Zit.* 6.
- 6 A.H. Cowley, J.G. Lasch, N.C. Norman und P. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5506; J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo und J.-G. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 3625; siehe auch *Lit. Zit.* 7.
- 7 A.H. Cowley, J.G. Lasch, N.C. Norman, M. Pakulski und B.R. Whittlesey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 881.
- 8 J. Borm, L. Zsolnai und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1018, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1477.
- 9 E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, B. Krebs und H. Grewe, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 1566; E. Niecke und R. Rüger, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1593.
- 10 G. Huttner, H.-G.-Schmid und H. Lorenz, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3741.
- 11 A.H. Cowley, J.E. Kilduff, N.C. Norman und M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4845.
- 12 H. Schmidt, Ch. Wirkner und K. Isseleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 23 (1983) 67.
- 13 R.C. Dobbie, P.D. Gosling und B.P. Straughan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 2368; E. Niecke und G. Ringel, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 486.
- 14 G. Huttner und H.-D. Müller, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 571; A. Marinetti und F. Mathey, *Organometallics*, 1 (1982) 1488.
- 15 E. Niecke und R. Rüger, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 155; E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl und W. Schoeller, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 486; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 639.
- 16 G. Huttner, P. Friedrich, H. Willenberg und H.-D. Müller, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 260; Dissertation H. Willenberg, TU München 1977.
- 17 A. Hinke und W. Kuchen, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 3003.
- 18 Dissertation A. Hinke, Universität Düsseldorf 1981.

- 19 A. Winter, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kroneck und M. Gottlieb, *Angew. Chem.*, im Druck; D. Sellmann, J. Müller und P. Hoffman, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 691.
- 20 M. Baudler, *Pure and Appl. Chem.*, 52 (1980) 755.
- 21 M. Yoshifuji, K. Ando, K. Shibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 418.
- 22 E. Niecke, R. Rürger, M. Lysek und W.W. Schoeller, *Phos. and Sulfur*, 18 (1983) 35.
- 23 L.A. Carpino, P.H. Terry und S.D. Thatte, *Tetrahedron Lett.*, (1984) 3329; L.A. Carpino, P.H. Terry und S.D. Thatte, *J. Organomet. Chem.*, 31 (1966) 2867.
- 24 Die Daten sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Nummer CSD 51035 hinterlegt.
- 25 Messbedingungen: Syntex R3-Diffraktometer, Mo- K_{α} , λ 71.069 pm, Graphitmonochromator, ω -scan, empirische Absorptionskorrektur.
- Verbindung IIIa*: Raumgruppe: "non standard setting" von *Pccn* No. 56, a 1317(1), b 1328.9(5), c 2131.9(9) pm; V 3730×10^6 pm³, $Z = 4$, d_{ber} 1.44 g cm⁻³, μ -Mo- K_{α} 7.6 cm⁻¹, T 213 K, $R_1 = 0.0578$, $R_2 = 0.065$; 2741 gem. unabhängige Reflexe, 2099 Reflexe ($I > 3\sigma$): 222 LS-Parameter, $2 < 2\theta \leq 48^\circ$, $2.5 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$. Das Molekül kristallisiert mit 2 Molekülen Toluol pro Formeleinheit.
- Verbindung IIIc*: Raumgruppe: $P2_12_12_1$, a 1260.9(8), b 1150.1(7), c 2125(1) pm; V 3082×10^6 pm³, $Z = 4$, d_{ber} 1.45 g cm⁻³, μ -Mo- K_{α} 8.9 cm⁻¹, T 243 K, $R_1 = 0.0455$, $R_2 = 0.0536$; 2310 unabhängige Reflexe, 2017 Reflexe ($I > 2\sigma$), 240-LS-Parameter, $2 < 2\theta \leq 45^\circ$, $4.8 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$.
- Verbindung Vb*: Raumgruppe: $P2_1/c$, a 1946(1), b 1041.7(7), c 1237.6(5) pm; β 94.1(1)°, V 2502.3×10^6 pm³, $Z = 4$, d_{ber} 1.63 g cm⁻³, μ -Mo- K_{α} 10.9 cm⁻¹, T 270 K, $R_1 = 0.0728$, $R_2 = 0.0729$, 3273 unabhängige Reflexe, 2421 Reflexe ($I > 2\sigma$), $1.5 < 2\theta \leq 45^\circ$, $1.8 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, 219 LS-Parameter.
- Verbindung VIIb*: Raumgruppe: $P\bar{1}$, a 1018.1(6), b 1074.9(6), c 1349(1) pm, α 91.0(1), β 97.4(1), γ 84.2(1)°, V 1456.8×10^6 pm³, $Z = 2$, d_{ber} 1.56 g cm⁻³, μ -Mo- K_{α} 9.5 cm⁻¹, T 228 K, $R_1 = 0.044$, $R_2 = 0.043$, 3118 unabhängige Reflexe, 2732 Reflexe ($I > 2\sigma$), $2 < 2\theta \leq 42^\circ$, $2.2 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, 239 LS-Parameter.
- 26 *Verbindung Va*: Raumgruppe: *Pc*, a 992.7(8), b 1980(3), c 661.8(5) pm, β 101.35(6)°, V 1275.4×10^6 pm³, $Z = 2$, d_{ber} 1.65 g cm⁻³, μ -Mo- K_{α} 11.5 cm⁻¹, T 213 K, $R_1 = 0.121$, $R_2 = 0.131$, 1780 unabhängige Reflexe, 1294 Reflexe, ($I > 2\sigma$), 148 LS-Parameter, $2 < 2\theta < 45^\circ$, $2.2 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$.