

unter Reinst-N<sub>2</sub> bei Eiskühlung 2 mmol Kalium-*tert*-butanolat in 5 ml THF getropft. Man röhrt 30 min bei 0 °C sowie 30 min bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 50 ml CCl<sub>4</sub> wird zweimal mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und dreimal mit Eiswasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingengegt. Der rohe Ester (6) wird einmal aus CCl<sub>4</sub> umkristallisiert; Ausb. 71 %.

Eingegangen am 29. Dezember 1975 [Z 394]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 58486-07-0 / (1b): 58486-08-1 / (2a): 58486-09-2 /  
(2b): 58486-10-5 / (3a): 58486-11-6 / (3b): 58486-12-7 /  
(4a): 58486-13-8 / (4b): 58486-14-9 / (5): 58486-15-0 /  
(6): 58486-16-1 / (7): 58486-17-2 / (8): 58486-18-3 /

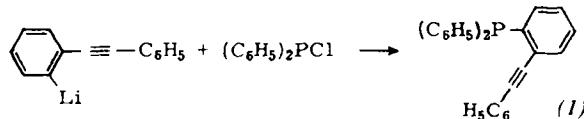
1,1-Dichlor-2,2,3-triphenylcyclopropan: 33027-37-1.

- [1] G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Am. Chem. Soc. 83, 1003 (1961); 85, 99 (1963); J. B. Avezov, I. G. Bolezov u. R. Ya. Levin, Zh. Org. Khim. (engl. Übersetzung) 1975, 2129.  
[2] K. B. Wiberg, R. K. Barnes u. J. Albin, J. Am. Chem. Soc. 79, 4994 (1957).  
[3] K. B. Wiberg u. R. K. Barnes, J. Org. Chem. 23, 299 (1958).  
[4] K.-O. Henseling u. P. Weyerstahl, Chem. Ber. 108, 2803 (1975).

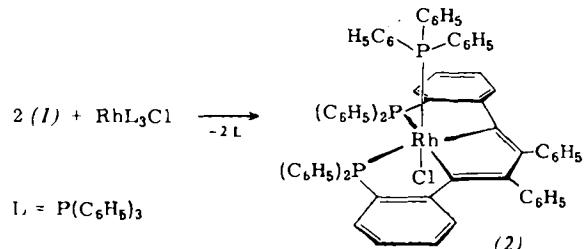
## 2,2''-Bis(diphenylphosphino)-2',3',5',6'-tetraphenyl-p-terphenyl als Aren-Chelat-Ligand für Rhodium(I)

Von Werner Winter\*

Monoalkinylphosphane reagieren mit Übergangsmetallverbindungen unter anderem zu mehrkernigen Komplexen, die neben koordinierten P-Atomen noch oligomerisierte „Acetylengerüste“ aufweisen<sup>[1]</sup>. Aus sterischen Gründen bleibt für die Gruppierung R<sub>2</sub>P—C≡C—R' die Bildung einkerniger Chelat-Komplexe ausgeschlossen. Die Voraussetzungen hierfür sollten jedoch beim vinylogen, aus *o*-Lithio-tolan und Diphenylchlorphosphan darstellbaren<sup>[2]</sup> *o*-Phenylethynyl-triphenylphosphan (1) erfüllt sein [farblose Kristalle, Fp = 93 bis 94 °C (Cyclohexan); IR (KBr):  $\nu(C\equiv C) = 2210\text{ cm}^{-1}$  (s); FT-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CHCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.):  $\delta = +8.4\text{ ppm}$ ; MS: m/e = 362 (M<sup>+</sup>); Ausbeute 86%].



Röhrt man (1) und RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Molverhältnis 2:1) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur, so bildet sich innerhalb weniger Minuten der oktaedrische Rhodacyclopentadien-Chelatkomplex (2) [durch langsames Ausfällen mit n-Hexan als orangegelbe Nadeln, Fp = 230 °C; Ausbeute 80 %].



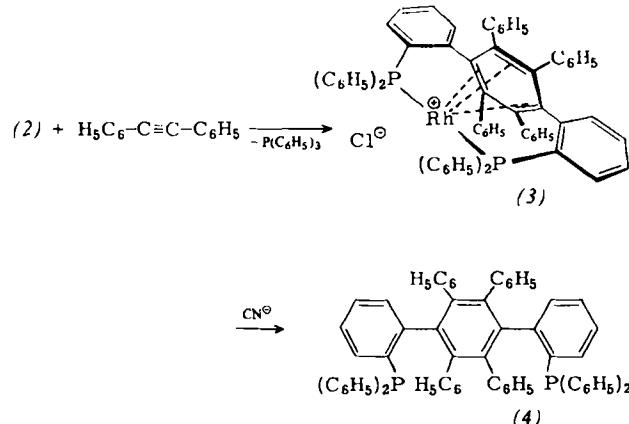
Zusammensetzung und Struktur dieses diamagnetischen Rh<sup>III</sup>-Komplexes ergeben sich aus Elementaranalyse, osmometrischer Molekulargewichtsbestimmung, Leitfähigkeitsmessung (Nichtelektrolyt!) und besonders dem FT-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): Infolge von Anisotropie-Effekten der propellerartig angeordneten Phenylringe am

[\*] Dr. W. Winter

Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, 7400 Tübingen

apicalen Triphenylphosphan-Liganden findet man für die äquatorialen Chelat-P-Atome getrennte Quadrupletts bei  $\delta = -34.9$  und  $-28.6\text{ ppm}$  [ $J_{RhP} = 115$ ,  $^2J_{P(a)-P} = 29$ ,  $^2J_{P-P} < 5\text{ Hz}$ ], während das apicale P-Atom zwei Triplets bei  $\delta = -18.7\text{ ppm}$  [ $J_{RhP(w)} = 94$ ,  $^2J_{P(a)-P} = 29\text{ Hz}$ ] erzeugt; vor allem die  $J_{RhP}$ -Werte sind für Rh<sup>III</sup>-Komplexe typisch<sup>[2,3]</sup>.

Die Struktur von (2) wird auch durch das IR-Spektrum (Fehlen der  $\nu(C\equiv C)$ -Schwingung) sowie durch die Reaktion mit Tolan in siedendem Xylo bestätigt: Es entsteht fast augenblicklich der in Xylo unlösliche, ionische  $\eta^6$ -Aren-Chelat-Rh<sup>I</sup>-Komplex (3).



Das orangegelbe, ebenfalls diamagnetische „[4+2]-Cycloaddukt“ (3) [Fp = 370 °C; Ausbeute 87%] läßt sich wie (2) durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, Leitfähigkeitsmessung ( $\Lambda_M = 71.4\text{ cm}^2\text{ }\Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$ , Nitromethan, 1:1-Elektrolyt<sup>[4]</sup>) und <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum charakterisieren:  $\delta = -48.9\text{ ppm}$ , d,  $J_{RhP} = 203\text{ Hz}$  (typisch für Rh<sup>I</sup>-Komplexe). Im FT-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erscheint die nach höherem Feld verschobene Absorption des neuen Aren-Liganden bei  $\delta = 105\text{ ppm}$  (schmales Multiplett, Kopplung mit <sup>31</sup>P und <sup>103</sup>Rh).

Durch Erhitzen von (3) mit NaCN in wäßrigem Ethanol erhält man den freien Liganden 2,2''-Bis(diphenylphosphino)-2',3',5',6'-tetraphenyl-p-terphenyl (4) [farblose Kristalle, Fp = 320–322 °C (Benzol); <sup>31</sup>P-NMR (CHCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.):  $\delta = +13.3\text{ ppm}$ ; MS: m/e = 902; Ausbeute 82 %].

Die Komplexe (2) und (3) sind thermisch außerordentlich stabil und an der Luft unbegrenzt haltbar. Gegen die Möglichkeit, daß (3) als koordinativ ungesättigtes 16-Elektronensystem in der  $\eta^4$ -Aren-Form vorliegen könnte, spricht der Befund, daß diese Verbindung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegen CO völlig inert ist<sup>[5]</sup>.

Die Chelatfunktion des tertiären Bisphosphans in (2) und (3) bewirkt, daß die bei der Rh-katalysierten Acetylentrimerisierung schon früher vermutete Rh-Aren-Zwischenstufe<sup>[6]</sup> in diesem Falle erstmals isolierbar ist. Die Reaktionsfolge (1) → (4) eröffnet einen Zugang zu den bisher nicht bekannten (*p*-Terphenyl-2,2''-yenyl)bisphosphanen, die sich als weitgehend starre Chelat-Liganden mit vorgegebener Geometrie anbieten.

Eingegangen am 30. Dezember 1975 [Z 398]

- [1] N. K. Hota, H. A. Patel, A. J. Carty, M. Mathew u. G. J. Palenik, J. Organometal. Chem. 32, C55 (1971); T. O'Connor, A. J. Carty, M. Mathew u. G. J. Palenik, ibid. 38, C15 (1972); N. J. Taylor, H. N. Paik, P. C. Chieh u. A. J. Carty, ibid. 87, C31 (1975).  
[2] Vgl. W. Winter, Angew. Chem. 87, 172 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 170 (1975); Chem. Ber., im Druck.  
[3] W. Winter, J. Organometal. Chem. 92, 97 (1975).  
[4] W. J. Geary, Coord. Chem. Rev. 7, 81 (1971).  
[5] Vgl. R. R. Schrock u. J. A. Osborn, Inorg. Chem. 9, 2339 (1970).  
[6] R. Burt, M. Cooke u. M. Green, J. Chem. Soc. A 1970, 2981.