

Massenspektren des Gesamt moleküls werden nur mit der Fast-Atom-Bombardment(FAB)-Technik^[12] erhalten, wobei die $(M + H)^{\oplus}$ -Massenlinien von Albomycin δ_2 (m/z 993) und δ_1 (m/z 951) die vorgeschlagenen Konstitutionen **2a** bzw. **2c** bestätigen.

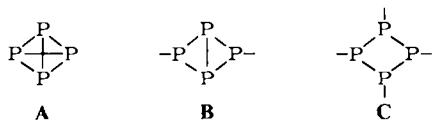
Eingegangen am 31. März 1981,
in veränderter Fassung am 16. April 1982 [Z 839]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1322–1335

- [2] H. Maehr, R. G. Pitcher, *J. Antibiotics* 24 (1971) 830.
- [5] J. Turkova, O. Mikes, F. Šorm, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 30 (1965) 118.
- [6] H. Maehr, *Pure Appl. Chem.* 28 (1971) 603.
- [10] J. G. Liehr, D. L. von Minden, S. E. Hatton, J. A. McCloskey, *Biomed. Mass Spectrom.* 1 (1974) 281.
- [11] N. Ototani, R. L. Whistler, *J. Med. Chem.* 17 (1974) 535.
- [12] M. Barber, R. S. Bordoli, R. D. Sedgwick, A. N. Tyler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 325.

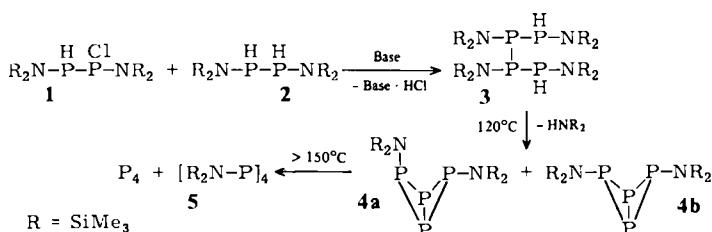
Das erste Tetraphosphabicyclobutan**

Von Edgar Niecke*, Reinhold Rüger und Bernt Krebs

Das in der Reihe der Phosphor-Homocyclen **A–C** bisher unbekannte Bicyclobutan-Analogen **B** ist für mechanistische Vorstellungen über viele Reaktionen des elementaren Phosphors von großer Bedeutung^[11].



Ausgehend von den Diaminodiphosphanen **1** und **2**^[2a] ist uns nun durch PP-Verknüpfung zum Tetraphosphoran **3** und anschließende cyclisierende Amineliminierung die erste Synthese des Tetraphosphabicyclobutan-Systems **4a,b** gelungen.



4a,b sind pyrophore, thermisch bemerkenswert stabile Verbindungen, von denen **4b** durch Kristallisation aus dem Isomerengemisch rein erhältlich ist. Seine Zusammensetzung wird durch korrekte Elementaranalyse und das Massenspektrum (Feldionisation, $M^+ = 444.1$) gesichert.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4a,b** (30proz. in CD_2Cl_2 , H_3PO_4 ext.) zeigt die Resonanzabsorptionen für die Brückenkopfatome erwartungsgemäß bei sehr hohem

Feld [$\delta = -222.5$ (**4a**), -287.3 (**4b**)]. Das Linienmuster für die um 200 ppm tieffeldverschobenen Signale der peripheren Phosphoratome beweist für **4a** die *cis,trans*-Form ($\delta = -19.7$, -43.4 , ${}^1J_{\text{PP}} = \pm 242$, ∓ 255 Hz, ${}^2J_{\text{PP}} = \pm 31.5$ Hz) und ist für **4b** ($\delta = -79.1$, ${}^1J_{\text{PP}} = 225$ Hz) in Einklang mit einer C_{2v} -Symmetrie^[3] des Moleküls, wobei Modellbetrachtungen für die sterisch begünstigte *trans,trans*-Anordnung der Liganden sprechen. Diese konnte durch eine vollständige Röntgen-Strukturanalyse bewiesen werden (Fig. 1).

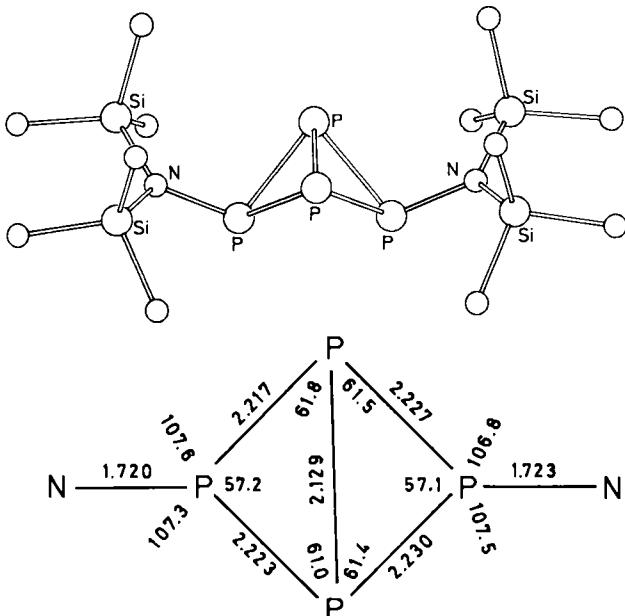


Fig. 1. Oben: Molekülstruktur von **4b** im Kristall; unten: wichtigste Bindungslängen und -winkel ($\sigma < 0.005$ Å bzw. 0.04°). **4b** kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 11.872(2)$, $b = 18.058(3)$, $c = 12.259(2)$ Å, $\beta = 105.34(2)^\circ$, $\rho_s = 1.17$ g · cm $^{-3}$, $Z = 4$ (gemessen bei -115°C). Die Kristallstruktur wurde nach direkten Methoden (MULTAN) aus 2933 Einkristall-Diffraktometerdaten ermittelt und bis zu $R = 0.065$ verfeinert.

Die P—P-Bindungslängen der peripheren Phosphoratome entsprechen mit 2.22–2.23 Å einer „normalen“ Einachsbinding. Überraschend ist jedoch die extrem kurze Brückenkopfbinding, die mit 2.13 Å (P_4 : 2.21 Å) einen erheblichen Doppelbindungsanteil anzeigt. Nach Berechnungen^[2b] resultiert diese „π-Bindung“ aus einem effektiven Ladungstransfer der äquatorial angeordneten Bis(trimethylsilyl)aminogruppen (Winkel zwischen den Normalen auf den Ebenen Si_2N und NPPN : 92°) in die zentrale PP-Bindung. Bemerkenswert ist ebenfalls der transanulare PP-Abstand von nur 2.81 Å (Faltungswinkel 95.2°).

Die für das Tetraphosphabicyclobutan-System **B** zu erwartende Instabilität gegenüber einem Zerfall in **A** und **C** zeigt sich in der oberhalb 150°C ablaufenden Fragmentierung in Phosphor und **5**^[2a].

Arbeitsvorschrift

Unter Inertgas werden 0.05 mol **1**, 0.05 mol **2** und 20 mL Chinolin 24 h bei $60^\circ\text{C}/10$ Torr gerührt. Mit 100 mL *n*-Pentan werden im wesentlichen **3**^[4] sowie unumgesetztes **2** extrahiert. Durch Vakuum-Kurzwegpyrolyse nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man bei 130 – $155^\circ\text{C}/0.5$ Torr 8 g Rohprodukt (**4a, b**) als rotes, hochviskoses Öl, das noch ca. 5% **2**, **5** und P_4 enthält. Durch Umkristallisation aus wenig *n*-Pentan lässt sich **4b** (2.5 g $\geq 11\%$), elfenbeinfarbene Nadeln, rein gewinnen.

Eingegangen am 10. März 1982 [Z 152]

[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. R. Rüger
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Prof. Dr. B. Krebs
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

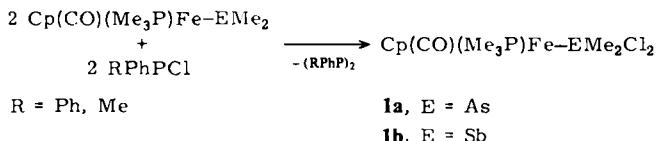
- [1] C. Brown, R. F. Hudson, G. A. Wartew, *Phosphorus Sulfur* 5 (1978) 67; zit. Lit.
[2] a) E. Niecke, R. Rüger, *Z. Naturforsch.*, im Druck; b) W. W. Schoeller, C. Lerch, *Inorg. Chem.*, im Druck.
[3] ^1H - und $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektren von **4b** sind ebenfalls mit der C_{2v} -Symmetrie zu vereinbaren: $\delta^1\text{H} = 0.3$; $\delta^{13}\text{C} = 4.2$ (q), $|J_{\text{PC}} + J_{\text{PCl}}| = 4.8$ Hz (30proz. in CD_2Cl_2 , TMS int.).
[4] ^{31}P -NMR: $\delta = 76.5, 7.5$, $J_{\text{PP}} = 215$ Hz (bevorzugtes Stereoisomer).

Redoxreaktionen eines Ferrio-arsans und -stibans mit Chlorphosphanen: Synthese eines Diferrio-aroniumchlorids bzw. eines Stiborans mit asymmetrischen Eisenatomen^[1]

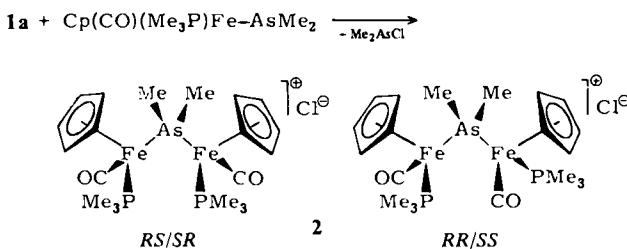
Von Wolfgang Malisch*, Hans-Achim Kaul,
Elisabeth Groß und Ulf Thewalt

Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

Im Ferrio-arsan und -stiban $\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}-\text{EMe}_2$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) zeigt das trivale Arsen- bzw. Antimonatom ausgeprägten Lewis-Base-Charakter; so lassen sich diese Verbindungen mit Alkylhalogeniden quaternisieren, wobei Salze mit den chiralen Kationen $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}-\text{EMe}_2\text{R}]^\oplus$ entstehen^[2]. Die Umsetzung mit den Chlorphosphanen Ph_2PCl und PhMePCl verläuft - wie jetzt gefunden wurde - anders: Das Arsan bzw. Stiban wird unter Bildung der Dichlorarsen(v)- bzw. Dichlorantimon(v)-Verbindung **1a** bzw. **1b** oxidiert; aus den



Chlorphosphanen entstehen die Diphosphane $(\text{RPhP})_2$. **1b** ist unter Normalbedingungen stabil, **1a** hingegen nur ein kurzlebiges Intermediat, das sofort unter $\text{Me}_2\text{AsCl}/\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}-\text{AsMe}_2$ -Austausch zum Diferrio-aroniumsalz **2** weiterreagiert. **2** hat zwei gleiche chirale Zentren und wird daher als *meso*-Form (*RS/SR*) und einem dazu diastereomeren Enantiomerenpaar (*SS/RR*) erhalten, die NMR-spektroskopisch unterscheidbar sind.



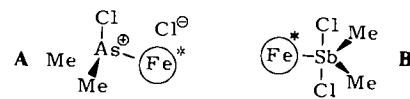
Die Instabilität von **1a** kann als Folge der ionischen Arsoniumstruktur **A** gewertet werden^[5]. **1b**, das kaum luftempfindlich ist, sich in Benzol mäßig, in Nitromethan sehr gut und unzersetzt löst, ist dagegen, wie sich in der geringen Leitfähigkeit zeigt, kovalent gebaut. Damit ist **1b** das

[*] Prof. Dr. W. Malisch, Dr. H.-A. Kaul, E. Groß
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Prof. Dr. U. Thewalt [*]
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[+] Röntgen-Strukturanalyse.

erste Übergangsmetall-Derivat des fünfwertigen und fünfbindigen Antimons, an das drei verschiedene Substituenten gebunden sind.



Die Röntgen-Strukturanalyse von **1b** (Fig. 1) zeigt zwei unabhängige Moleküle mit nahezu gleicher Konformation. In ihnen nehmen im Einklang mit der Polaritätsregel^[7] die chirale Ferriogruppe und die beiden Methylgruppen die äquatorialen, die elektronegativeren Chloratome die axialen Positionen am trigonal-bipyramidal konfigurierten Sb-Atom ein. Während die SbC-Abstände von **1b** mit denen bekannter Sb^V-Verbindungen gut übereinstimmen, sind die SbCl-Abstände deutlich länger [in Me_3SbCl_2 ^[10]: 2.13 (Sb—C) bzw. 2.49 Å (Sb—Cl)]. Der hohe Raumbedarf der $\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}$ -Gruppe bedingt eine starke Aufweitung der FeSbCl_3 - und eine Verengung der FeSbCH_3 -Winkel gegenüber dem Idealwert von 90 bzw. 120°.

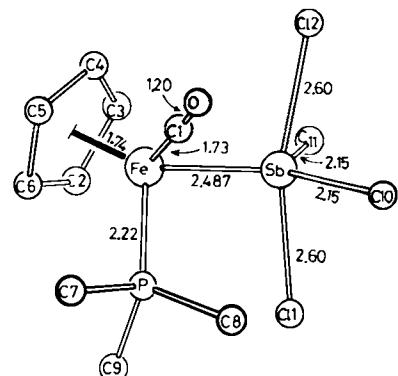


Fig. 1. Molekülstruktur von **1b** im Kristall. Die Bindungslängen (Å) sind die Mittelwerte für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle.

1b repräsentiert das erste gesicherte Beispiel einer einfach gebauten, Übergangsmetall-substituierten SB-Elementverbindung mit der Koordinationszahl 5. Eine trigonal-bipyramidale Struktur war schon früher aufgrund spektroskopischer Befunde für die Stiborane $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{SbMe}_2\text{Br}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) vorgeschlagen worden^[17]. Da die diastereotopen Methylgruppen in **1b** nur ein ^1H -NMR-Signal geben, lässt sich nicht entscheiden, ob die Struktur **B** auch in Lösung existiert. Nach den bisherigen Erfahrungen ist eine schnelle Konfigurationsumkehr am Metall nicht die Ursache dieses NMR-Befundes; er lässt sich nur durch einen raschen Pseudorotationsprozess am Antimon oder eine zufällige NMR-Äquivalenz der Methylgruppen erklären.

Eingegangen am 5. März 1982 [Z 114]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1281–1288

[1] Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane, 31. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt. – 30. Mitteilung: A. Meyer, A. Hartl, W. Malisch, *Z. Naturforsch.* im Druck.

[2] H.-A. Kaul, D. Greißinger, M. Luksza, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) C 29.

[5] R. Janta, W. Malisch, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 1207.

[7] R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.* 47 (1970) 18.

[10] A. F. Wells, *Z. Kristallogr.* 99 (1938) 367.

[17] W. Malisch, P. Panster, *Angew. Chem.* 86 (1974) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 670.