

- [1] a) S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* 142 (1977) 185, 195; b) O. J. Scherer, R. Konrad, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* 115 (1982) 414; c) O. J. Scherer, R. Konrad, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 297; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 730.
- [2] S. Pohl, *Angew. Chem.* 88 (1976) 723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 687; S. Pohl, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3159.
- [3] a) J. L. Atwood, J. K. Newell, W. E. Hunter, I. Bernal, F. Calderazzo, I. P. Mavani, D. Vitali, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1189; b) F. Calderazzo, D. Vitali, R. Poli, J. L. Atwood, R. D. Rogers, J. M. Cummings, I. Bernal, *ibid.* 1981, 1004; c) R. L. Davis, N. C. Baenziger, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 13 (1977) 475.
- [4] 3: a) Zu 600 mg (0.71 mmol) 2, suspendiert in 10 mL CH₂Cl₂, gibt man bei 0°C unter Argon 0.3 mL (1.06 mmol) 1 (O. J. Scherer, N. Kuhn, *Angew. Chem.* 86 (1974) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 811), rührt 1 h bei 0°C weiter (orange Lösung) und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit 15 mL Ether aufgenommen, über Filterflocken filtriert und bei ca. -90°C auskristallisieren lassen. Ausbeute 400 mg (60%). - b) ¹H-NMR (90 MHz, CH₂Cl₂, TMS int.): δ = 0.34 (s, 9 H, SiCH₃), 1.39 (s, 9 H, CCH₃), 1.74 (s, 9 H, CCH₃); ¹³C{¹H}-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, TMS int., 253 K): δ(CO an Re(N)): 192.1 (s), 191.8 (s) (2 CO); δ(CO an Re(P)): 189.9 (d), *cis*-²J_{PC} = 8.5 Hz; 188.5 (d), *cis*-²J_{PC} = 9.1 Hz; 188.2 (d), *trans*-²J_{PC} = 115.7 Hz; IR (Pentan): ν(CO) = 2060 (m), 2035 (s), 2020 (sh), 1980 (m), 1945 (m), 1930 (s), 1920 (s), 1900 (w).
- [5] Monoklin, Raumgruppe P2₁, Z = 2; a = 8.994(2), b = 16.246(3), c = 10.280(3) Å, β = 115.86(3)°; 1846 unabhängige Reflexe; R = 0.066, R_w = 0.075. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50517, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Metallinduzierte C-C-Verknüpfung durch reduktive Dimerisierung von Thioaroyl-Gruppen**

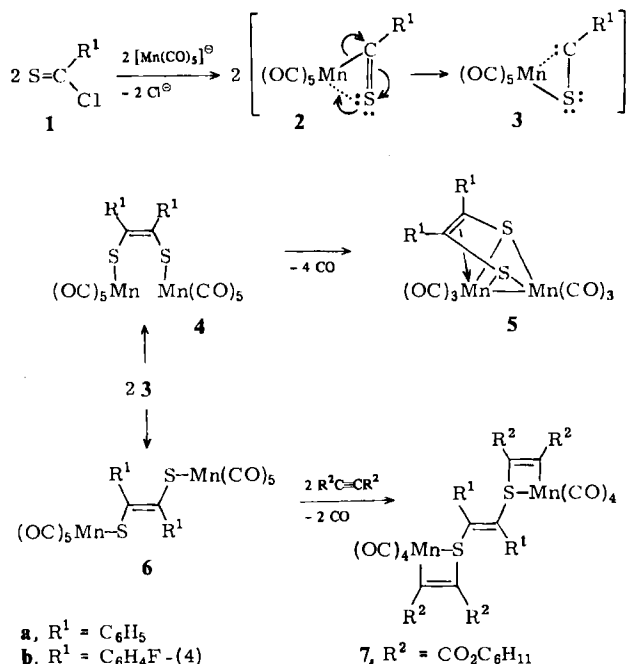
Von Ekkehard Lindner*, Ingobert P. Butz, Wolfgang Hiller, Riad Fawzi und Sigurd Hoehne

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Für den Aufbau wichtiger organischer Zwischen- und Endprodukte spielt die metallinduzierte C-C-Verknüpfung eine besondere Rolle^[1]. Auf der Suche nach Modellreaktionen gelang uns eine solche C-C-Kupplung durch Einwirkung von [Mn(CO)₅]⁻ auf Thioaroylchloride 1 in Tetrahydrofuran bei -78°C. Im ersten Schritt dürfte die Lewis-Base [Mn(CO)₅]⁻ nucleophil am Thioaroyl-C-Atom angreifen. Die intermediär anzunehmenden Thioacyl-Mangankomplexe 2 wandeln sich in die Carbenoide 3 um, welche zu 4 und 6 dimerisieren. Die *cis*-Verbindungen 4 stabilisieren sich wegen der günstigen Anordnung der Metallatome durch Koordination der freien Elektronenpaare des Schwefels unter CO-Austritt zu den Komplexen 5.

In einer [2+2]-Cycloaddition lassen sich die in Lösung instabilen *trans*-Spezies 6 mit elektrophilen Alkinen abfangen, wobei man die thermisch und gegenüber Luftsauerstoff stabilen Verbindungen 7 erhält. Die kristallin isolierbaren Komplexe 5a,b, 6a,b und 7a,b wurden durch vollständige Elementaranalysen sowie durch ihre Massen-, IR-, Raman- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren, 5a^[10], 6b und 7b außerdem durch Röntgen-Strukturanalysen^[11] (Fig. 1) charakterisiert.

Als wesentliche Strukturmerkmale von 6b und 7b erkennt man die durch eine 1,2-Ethendiyl-Gruppe verknüpften, sterisch anspruchsvollen (OC)₅MnS- bzw. Thiamanga-



nacyclobuten-Einheiten. In 6b ist der Mn-C(5)-Abstand des dem S-Atom gegenüberliegenden CO-Liganden mit 180 pm merklich kürzer als der Durchschnittswert der übrigen Mn-CO-Bindungen (187 pm). Die Mn-S-Abstände

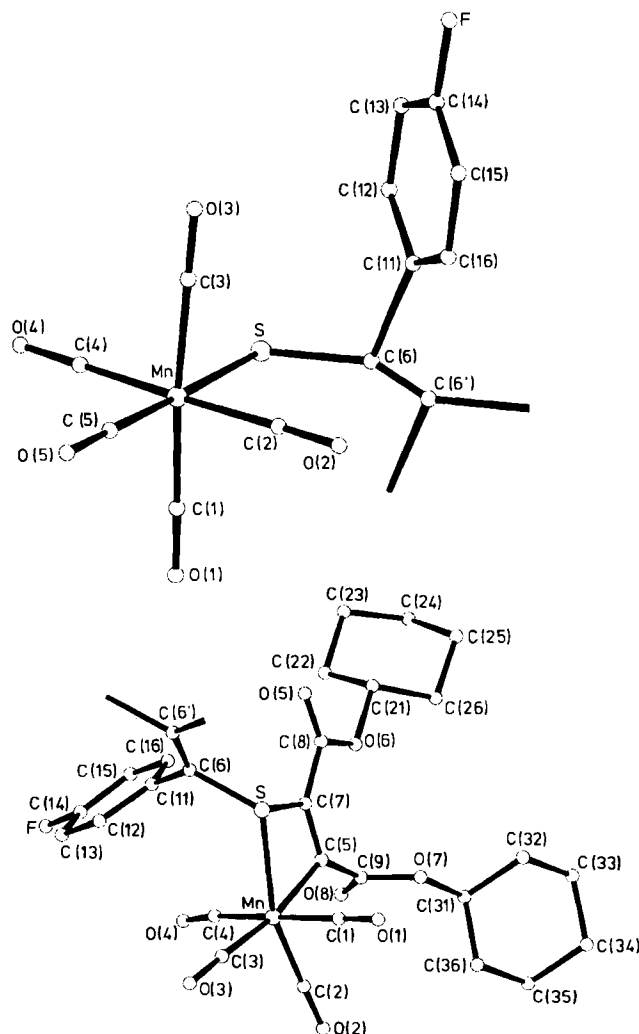


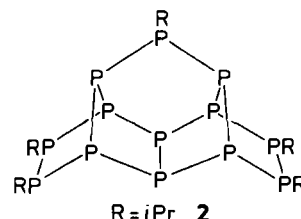
Fig. 1. Strukturen von 6b (oben) und 7b (unten). Da beide Verbindungen Inversionszentren aufweisen, ist jeweils nur eine Molekülhälfte abgebildet.

[*] Prof. Dr. E. Lindner, I. P. Butz, Dr. W. Hiller, R. Fawzi, Dr. S. Hoehne
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[**] Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, 34. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 33. Mitteilung: E. Lindner, G. A. Weiß, W. Hiller, R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) 245.

in **6b** und **7b** (240.5 bzw. 243.4 pm) treten im oberen Erwartungsbereich auf. In **7b** sind sie infolge der durch die C(5)=C(7)-Bindung (131.1 pm) verursachten Spannung im viergliedrigen Ring aufgeweitet. Daß **7b** dennoch stabiler ist als **6b**, läßt sich auf die koordinative Absättigung des Schwefels zurückführen. In **6b** sind die S—Mn—C-Winkel der zum S-Atom *cis*-ständigen CO-Liganden mit Ausnahme von S—Mn—C(2) um bis zu 5° kleiner als bei oktaedrischer Koordination des Mn-Atoms; die CO-Liganden sind dabei in Richtung zur Mn—S-Bindung hin verschoben. Die entgegengesetzte Abwinkelung von C(2)—O(2) wird durch die räumliche Abstoßung zwischen diesem CO-Liganden und der an C(6') gebundenen 4-Fluorphenyl-Gruppe verursacht. Im Gegensatz dazu ist das Koordinationsoktaeder des Metalls in **7b** stark verzerrt.

Eingegangen am 12. Juli,
in veränderter Fassung am 24. August 1983 [Z 462]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1388–1398



- [1] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117.
[10] E. Lindner, I. P. Butz, S. Hoehne, W. Hiller, R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
[11] **6b** kristallisiert aus *n*-Hexan (500 bar CO-Druck) monoklin, $P2_1/n$, $a = 1072.2(3)$, $b = 1175.7(2)$, $c = 1123.6(3)$ pm, $\beta = 111.16(3)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.680 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Lösung der Struktur durch Patterson-Synthese. $R = 0.049$ (1034 Reflexe mit $I \geq 3 \sigma(I)$, $\theta = 3\text{--}22^\circ$). **7b** kristallisiert aus CCl_4/n -Hexan (1:4) triklin, $P\bar{1}$, $a = 1112.4(2)$, $b = 1131.6(3)$, $c = 1237.4(2)$ pm, $\alpha = 88.48(2)$, $\beta = 66.69(2)$, $\gamma = 80.31(2)^\circ$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.346 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Struktur wurde mit Multan gelöst. $R = 0.069$ (3871 Reflexe mit $I \geq 3 \sigma(I)$, $\theta = 3\text{--}23^\circ$). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50499, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

P_{12}Pr_4 und P_{13}Pr_5 , zwei neue polycyclische Organophosphane**

Von Marianne Baudler*, Yusuf Aktalay, Volker Arndt,
Karl-Friedrich Tebbe und Magda Fehér

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Vor kurzem fanden wir, daß die Enthalogenieierung von Dichlor(organo)phosphanen mit Magnesium in Gegenwart von weißem Phosphor wie auch die Thermolyse von bi- und tricyclischen Organophosphanen, insbesondere P_7R_5 und P_9R_5 , einen präparativen Zugang zu polycyclischen Organophosphanen P_nR_m ($m < n$) mit $n \geq 8$ eröffnen^[1]. In jedem Fall entstehen Gemische aus mehreren Verbindungen, die bei kleinen Alkylgruppen R weitgehend unlöslich und daher nicht trennbar sind. Mit steigender Zahl der C-Atome im Substituenten nimmt die Löslichkeit jedoch zu, so daß eine Isolierung der einzelnen Spezies möglich ist^[1a].

Wir haben auf dem „Thermolyse-Weg“ jetzt das Tetra-isopropyl-dodecaphosphan(4) **1** und das Penta-isopropyl-tridecaphosphan(5) **2** gewinnen^[5] und die Strukturen der pentacyclischen $\text{P}_{12}(4)$ - und $\text{P}_{13}(5)$ -Gerüste aufklären können.

[*] Prof. Dr. M. Baudler, Dr. Y. Aktalay, Dr. V. Arndt,
Prof. Dr. K.-F. Tebbe, Dr. M. Fehér
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 137. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 136. Mitteilung: M. Baudler, J. Hellmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

1 und **2** bilden hellgelbe, plättchen- bzw. nadelförmige Kristalle, die sich bis 250°C nicht verändern und unter Schutzgas beständig sind. Sie lösen sich gut in Arenen und Tetrahydrofuran (THF), mäßig in Cyclohexan, schlecht dagegen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Die in festem Zustand gegen Luftsauerstoff wenig empfindlichen Verbindungen werden in Lösungsmitteln rasch oxidiert. Die Zusammensetzung von **1** und **2** ist durch korrekte Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen (MS: **1**: m/z 544; **2**: m/z 618) gesichert.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1** und **2** zeigen eine Reihe strukturierter Signalgruppen im Bereich von $\delta = +85$ bis -30 , der für anellierte Phosphor-Fünf- und -Sechsringe charakteristisch ist^[1c]. Die quasi-Triplettstruktur der jeweiligen Hochfeldgruppe bei $\delta \approx -30$ ist ein Indiz für das Vorliegen einer Zweierbrücke als Bestandteil einer Norbornan-analogen Teilstruktur^[1e]. In Einklang damit ergab die Röntgen-Strukturanalyse von **1**^[2] die aus Figur 1 ersichtliche Molekülgeometrie; **1** ist demnach ein 3,4,9,10-Tetraisopropyl-pentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{5,12}.0^{7,11}]dodecaphosphan. Bindungslängen und -winkel des $\text{P}_{12}(4)$ -

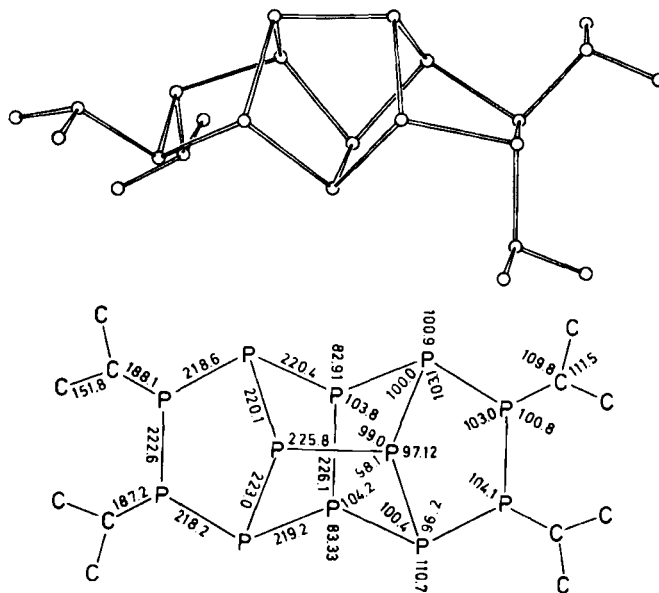


Fig. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall [2]; oben: ORTEP-Zeichnung; unten: Projektion des Moleküls parallel zur C_2 -Achse mit gemittelten Bindungslängen in pm ($\sigma \leq 0.7$ pm) und ausgewählten gemittelten Winkeln in Grad ($\sigma \leq 0.6^\circ$; Ausnahmen: $110.7 \pm 1.2^\circ$ und $96.2 \pm 1.4^\circ$).

Gerüsts (angenäherte Symmetrie C_{2v}) weisen beträchtliche Unterschiede auf; vor allem sind die Nullbrücken der zentralen $\text{P}_8(4)$ -Einheit deutlich aufgeweitet. Bei **2** waren die Kristallnadeln für eine Röntgen-Strukturuntersuchung zu dünn. Aufgrund der gemeinsamen Genese mit **1** und P_{11}Pr_5 ^[1c] sowie der Analogie des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums mit dem von **1** und von P_{11}Et_5 ^[1c] halten wir es für sehr wahrscheinlich, daß **2** ein 3,4,7,10,11-Penta-isopropyl-pentacyclo[7.4.0.0^{2,6}.0^{5,13}.0^{8,12}]tridecaphosphan ist.