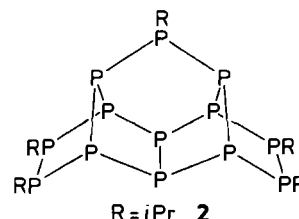


in **6b** und **7b** (240.5 bzw. 243.4 pm) treten im oberen Erwartungsbereich auf. In **7b** sind sie infolge der durch die C(5)=C(7)-Bindung (131.1 pm) verursachten Spannung im viergliedrigen Ring aufgeweitet. Daß **7b** dennoch stabiler ist als **6b**, läßt sich auf die koordinative Absättigung des 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 Enthalogenisierung 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 $\text{P}_{12}(4)$ -

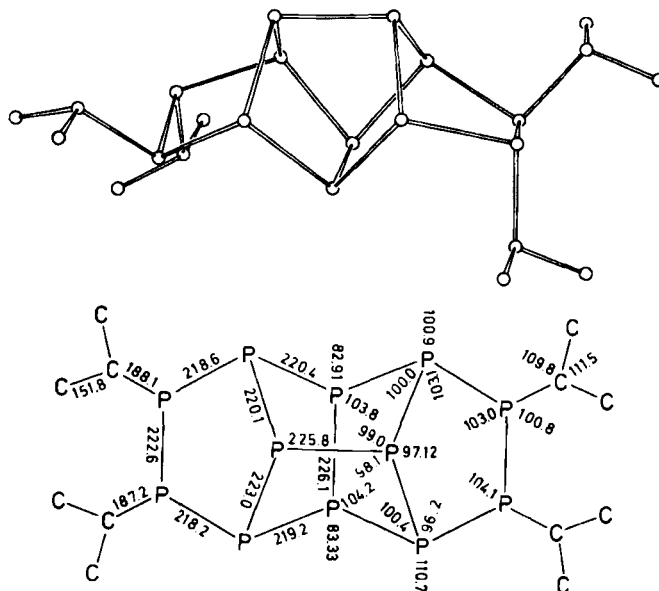


Fig. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall [2]; oben: ORTEP-Zeichnung; unten: Projektion des Moleküls parallel zur C_2 -Achse mit gemittelten Bindungslängen in pm ($\sigma \leq 0.7$ pm) und ausgewählten gemittelten Winkeln in Grad ($\sigma \leq 0.6^\circ$; Ausnahmen: $110.7 \pm 1.2^\circ$ und $96.2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

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.

Die Phosphorhydride $P_{12}H_4$ bzw. $P_{13}H_5$ konnten wir schon vor einiger Zeit^[3] in den Hydrolyseprodukten von Calciumphosphid und in den Thermolyseprodukten von Diphosphan massenspektroskopisch nachweisen; ihre Strukturen waren aber noch keinen experimentellen Untersuchungen zugänglich. Da bei **1** und **2** wesentliche sterische Einflüsse der Substituenten auf die Konstitution der Phosphorgerüste ausgeschlossen werden können^[1b], sind die Hydride als Stammverbindungen von **1** bzw. **2** anzusehen.

Das **1** entsprechende Polycycloalkan $C_{12}H_{16}$ ist bekannt^[3c], das **2**-Analogon $C_{13}H_{18}$ jedoch noch nicht.

Die $P_{12}(4)$ - und $P_{13}(5)$ -Gerüste sind wesentliche Baugruppen des Hittorfischen Phosphors, in dem sie alternierend über die Zweierbrücken als gemeinsame Nullbrücken zu fünfeckigen Röhren verknüpft sind^[4]. Mit **1** und **2** liegen erstmals unveränderte, P-reiche Teilstrukturen des Elementes als diskrete Moleküle vor.

Eingegangen am 25. Juli 1983 [Z 486]

- [1] a) M. Baudler, V. Arndt, *Z. Naturforsch.*, im Druck; b) M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; c) M. Baudler, V. Arndt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [2] Triklin, $P_1 = 879.8(3)$, $b = 1088.5(2)$, $c = 1414.1(3)$ pm, $\alpha = 93.01(2)$, $\beta = 107.61(2)$, $\gamma = 92.92(2)^\circ$, $Z = 2$, 4516 Reflexe, davon 3549 mit $|F| \geq 4\sigma(F)$, $R = 0.026$, $R_w = 0.029$ (P und C anisotrop, frei verfeinerte H-Lagen mit gemeinsamem isotropen Temperaturkoeffizienten). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse siehe: M. Fehér, K.-F. Tebbe, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [3] a) M. Baudler, H. Ständke, M. Borgardt, H. Strabel, J. Dobbers, *Naturwissenschaften* 53 (1966) 106; b) M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 755; c) D. McNeil, B. R. Vogt, J. J. Sudol, S. Theodoropoulos, E. Hedaya, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4673.
- [4] H. Thurn, H. Krebs, *Angew. Chem.* 78 (1966) 1101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 1047.
- [5] Arbeitsvorschrift: 45 g eines Gemisches aus etwa 60% P_6/Pr_5 , 20% P_7/Pr_5 , 5% P_8/Pr_5 sowie weiteren Isopropylphosphanen (erhalten durch Reaktion von $iPrPCl_2$ und PCl_3 (5:4) mit Magnesium in siedendem THF) werden 7 h bei $230^\circ C$ thermolysiert. Das gelbbraune, hochviskose Produkt wird in 30 mL Cyclohexan aufgenommen und portionsweise an Al_2O_3 (im Vakuum ausgeheizt) mit *n*-Hexan und Cyclohexan unter ^{31}P -NMR- und massenspektroskopischer Kontrolle chromatographiert. Man vereinigt die Fraktionen mit dem höchsten Gehalt an **2**, zieht das Lösungsmittel ab und befreit den Rückstand von den leichter löslichen Anteilen durch dreimalige Extraktion mit je 5 mL *n*-Pentan. Mehrmalige Umkristallisation aus THF/Pentan (3:1) ergibt 0.18 g reines **2** (nicht optimiert); aus den Mutterlaugen wird reines **1** erhalten.

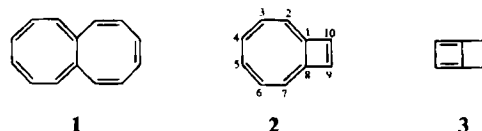
Octalen-Bicyclo[6.2.0]decapentaen-Umwandlung via Übergangsmetallkomplexe

Von Dieter Kawka, Peter Mues und Emanuel Vogel*

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

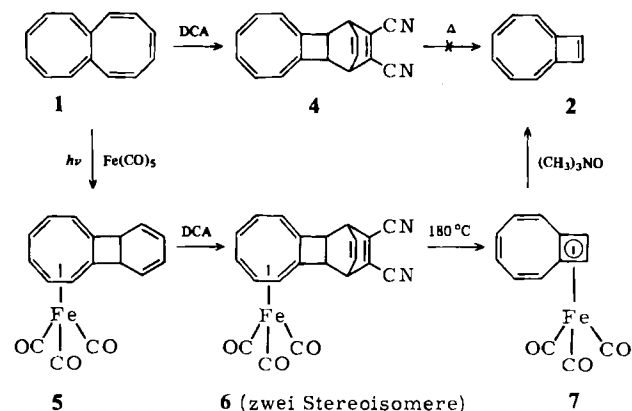
Das Naphthalin- und Azulen-Isomer Bicyclo[6.2.0]decapentaen **2** ist angesichts der Frage, ob die Fusion von zwei antiaromatischen $[4n]$ Annulenen zu einem aromatischen Bicyclus mit peripherem $(4n+2)\pi$ -Elektronensystem führt, ein Molekül von aktuellem Interesse für Synthese^[1] und Theorie^[2]. Nachdem Schröder et al.^[1b,d,g] bereits vor einiger Zeit einen Weg zu substituierten Bicyclo[6.2.0]decapentaenen erschlossen hatten, war es Oda et al.^[1i] 1980 gelungen, die Stammverbindung **2** ausgehend von Bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-2,5-dion erstmals herzustellen.

Parallel zu Oda hatten wir versucht, **2** aus dem olefinischen Octalen **1**^[3] durch die klassische Sequenz von Diels-Alder-Reaktion mit acetylenischem Dienophil und Alder-



Rickert-Spaltung zu synthetisieren. In Kombination mit der Übergangsmetallkomplex-Chemie ermöglichte dieses Konzept nunmehr einen alternativen Zugang zu **2**.

Octalen liefert mit Dienophilen wie Maleinsäureanhydrid^[3c] und Dicyanacetylen (DCA) sterisch einheitliche 1:1-Addukte, die sich – den Verhältnissen beim Cyclooctatetraen entsprechend – vom tricyclischen Octalen-Valenzisomer mit zentralem Vierring ableiten, während es mit 4-Phenyl-1,2,4-triazol-3,5-dion ein Addukt unter Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts ergibt [(8+2)-Cycloaddition]^[3a]. Das hier interessierende Octalen-Dicyanacetylen-Addukt **4** erhält man, indem man **1** mit Dicyanacetylen (50% Überschuß) in Aceton erhitzt (40 – $50^\circ C$; 18 h); $F_p = 163$ – $164^\circ C$ (Ausb. 34%). Entgegen unserer Vorstellung erwies sich die Alder-Rickert-Spaltung von **4** als problematisch. Das Addukt **4** thermolysiert unter analytischen Bedingungen [Einspritzen einer Lösung von **4** in Dichlormethan in den Injektor eines Gaschromatographen bei $240^\circ C$] zwar wie erwartet zu **2** und Phthalsäuredinitril, doch bildeten sich bei Übertragung der Reaktion in den präparativen Maßstab stets komplexe Produktgemische, aus denen **2** nur schwer isoliert werden konnte.



Einen Ausweg aus dieser Sackgasse eröffnete die Beobachtung, daß **1** mit Pentacarbonylisen bei Belichtung in Pentan den 1:1-Komplex **5** (neben 1:2-Komplexen) ergibt, der sich wie das Addukt **4** von dem Octalen-Valenzisomer mit zentralem Vierring ableitet; rote Kristalle vom $F_p = 112$ – $113^\circ C$ (Ausb. 22%). Nach der Röntgen-Strukturanalyse sind in **5** Tricarbonylisen-Gruppe und Sechsring auf der gleichen Seite des Achtring-Vierring-Systems angeordnet. Wie vorauszusehen war, geht **5** am Diensystem des Sechsrings, das beidseitig gut zugänglich ist, leicht Diels-Alder-Reaktionen ein. Die Addition von Dicyanacetylen führt zu den chromatographisch leicht trennbaren stereoisomeren Addukten **6a** und **6b**, deren Konfigurationszuordnung noch aussteht; **6a**: $F_p = 143$ – $144^\circ C$ (Ausb. 56%), **6b**: $F_p = 159$ – $161^\circ C$ (Ausb. 28%). Im Hinblick auf die Tendenz von Tricarbonyl(1,4- η -9,10-dimethylbicyclo[6.2.0]decapentaen)eisen, bei $90^\circ C$ zu thermodynamisch stabilem Tricarbonyl(1,8-10- η -9,10-dimethylbicyclo[6.2.0]decapentaen)eisen zu isomerisieren^[1g], erschien die thermische Umwandlung von **6a/6b** in den Cyclobutadien-Komplex **7** (und Phthalsäuredinitril) vorprogrammiert. Erhitzt man ein Gemisch von festem **6a/6b** auf $180^\circ C$, so entsteht in der Tat glatt **7** [violette Kristalle vom $F_p = 74$ – $75^\circ C$ (Ausb.

* Prof. Dr. E. Vogel, D. Kawka, Dr. P. Mues
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41