

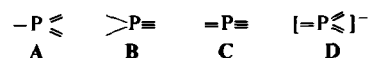
Zr2–O6 2.49(2), W1–C1 2.250(8), W2–C21 2.25(1), W1–C12 1.955(8), W2–C32 1.98(1), O1–C1 1.21(2) (verkürzt, *trans* zur längeren intermolekularen Verknüpfung Zr2–O6), O21–C21 1.36(2), O6–C12 1.17(2), O26–C32 1.21(2); D1–Zr1–D2 133.8, D3–Zr2–D4 128.9, O1–Zr1–C3 69.9(5), O21–Zr2–C23 70.7(5), C1–W1–C12 173.6(3), C21–W2–C32 175.6(4), C12–O6–Zr2 147(1), C32–O26–Zr1 152(1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51262, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [9] Möglicherweise sind die Verknüpfung von Butadien mit CO oder zweier CO-Liganden an der Zirconocen-Einheit weitere Beispiele dieses neuen Reaktionstyps: a) G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R.-D. Reinhardt, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7649; b) D. H. Berry, J. E. Bercaw, A. J. Jircitano, K. B. Mertes, *ibid.* 104 (1982) 4712; C. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *Organometallics* 3 (1984) 504.  
[10] Zusammenfassungen: C. K. Rofer-DePoorter, *Chem. Rev.* 81 (1981) 447; C. P. Horwitz, D. F. Shriver, *Adv. Organomet. Chem.* 23 (1984) 219.

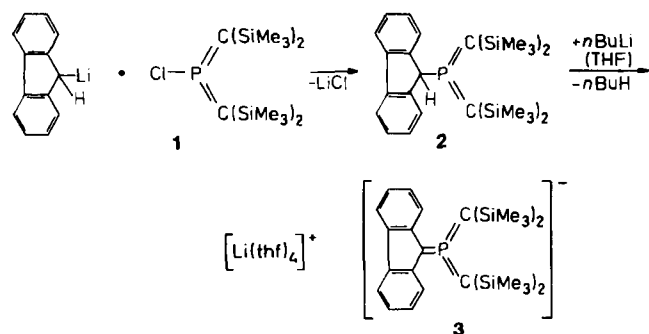
## Das erste Tris(methylen)phosphat-Ion $[P(=C\text{---})_3]^{-**}$

Von Rolf Appel\*, Elisabeth Gaitzsch und Falk Knoch

Fünfwertiger Phosphor hat überwiegend die Koordinationszahlen 4, 5 und 6. Verbindungen, in denen  $P^V$  von nur drei oder zwei Liganden koordiniert ist, sind erst in den letzten Jahren bekannt geworden; nach ihnen wird zur Zeit intensiv gesucht. Jüngste Beispiele für derartige durch Doppel- oder Dreifachbindungen gekennzeichnete Systeme liegen in den Strukturtypen  $A^{[1]}$ ,  $B^{[2]}$  und  $C^{[3]}$  vor. Wir berichten jetzt erstmals über die Synthese eines Salzes mit dem Anionentyp D.



Als Edukt dient das *P*-Chlorbis(methylen)phosphoran  $1^{[4]}$ , das zunächst durch Fluorenyllithium zum Bis(methylen)phosphoran  $2^{[5]}$  umgesetzt wird. Einwirkung von *n*BuLi oder Lithiumdimethylamid in Tetrahydrofuran (THF) überführt  $2$  in das korrespondierende Anion  $3$ , das nach Röntgen-Strukturanalyse und spektroskopischen Daten in fester und gelöster Form<sup>[6]</sup> als diskretes Anion mit vierfach von THF koordiniertem Lithium<sup>[7]</sup> als Gegenion zu beschreiben ist.



Folgende Strukturparameter – insbesondere im Vergleich zur neutralen Verbindung  $2$  – rechtfertigen die Charakterisierung von  $3$  als Tris(methylen)phosphat: Der Fluorenyl-C9-P-Abstand ist in  $3$  gegenüber  $2$  auf die Doppel-

[\*] Prof. Dr. R. Appel, E. Gaitzsch, F. Knoch  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, 5300 Bonn 1

[\*\*] Niederkoordinierte Phosphorverbindungen, 39. Mitteilung. – 38. Mitteilung: R. Appel, W. Schuhn, F. Knoch, *Angew. Chem.* 97 (1985) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 420.

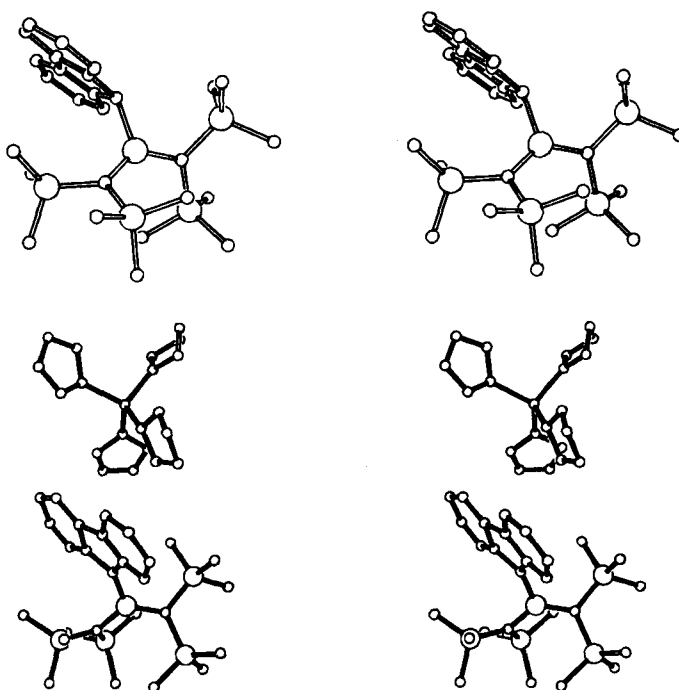


Abb. 1. Stereobilder der Struktur von  $2$  (oben) und  $Li(thf)_4$   $3$  (unten).

bindungs-länge von 167 pm verkürzt, wobei die Bindungs-länge  $P=C(SiMe_3)_2$  beim Übergang von  $2$  (durchschnittlich 166 pm) nach  $3$  (169 pm) weitgehend gleich bleibt und der Winkel  $(SiMe_3)_2C=P=C(SiMe_3)_2$  durch Einführung der dritten Doppelbindung um  $6^\circ$  erniedrigt wird. Die zentrale  $PC_3$ -Gruppe ist planar, und die CPC-Winkel sind nahezu gleich. Die C-Atome umgeben mit ihren Resten das Phosphat-Zentrum propellerartig ( $sp^2$ -Hybridisierung). Angaben über den Ylen- oder Ylid-Charakter der drei PC-Doppelbindungen lassen sich aus diesen Befunden nicht ableiten. Phosphor dürfte ähnlich gebunden sein wie Schwefel in Tris(imino)schwefel-Verbindungen<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 15. März 1985 [Z 1224]

- [1] a) E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* 86 (1974) 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 134; b) O. J. Scherer, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* 78 (1974) C 17; c) *Angew. Chem.* 86 (1974) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 811; d) E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 23 (1975) 395; e) E. Niecke, D. A. Wildbrecht, *Angew. Chem.* 90 (1978) 209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 199; f) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 72; g) R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* 94 (1982) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 80; h) R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *ibid.* 95 (1983) 1008 bzw. 22 (1983) 1004; i) J. Navech, J. P. Majoral, R. Kraemer, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5885; j) M. Yoshifuji, K. Shibayama, W. Inamoto, *Chem. Lett.* 1984, 603; k) R. H. Neilson, M. Caira, W. H. Watson, P. Wisian-Neilson, Ze-Min Xie, *Organometallics* 1983, 1406; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 698.

- [2] G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6008.

- [3] a)  $S=P=CH$ : H. Borrmann, M. Binnewies, Chemie-Dozententagung Aachen, März 1985, Referat B6; b) möglicherweise Zwischenprodukt der thermischen  $Me_3SiCl$ -Abspaltung an  $1$ : K. H. Dunker, *Diplomarbeit*, Universität Bonn 1982.

- [4] R. Appel, K. H. Dunker, E. Gaitzsch, T. Gaitzsch, *Z. Chem.* 24 (1984) 384.

- [5] a) Arbeitsvorschrift: 1.6 g (10 mmol) Fluoren werden in 40 mL THF gelöst. Diese Lösung versetzt man bei Raumtemperatur unter Rühren mit 6.25 mL einer 15proz. Lösung von *n*BuLi in Hexan (10 mmol). Nach einer Reaktionszeit von 30 min gibt man portionsweise eine Lösung von 3.83 g (10 mmol)  $1$  in 20 mL THF hinzu. Nach weiteren 60 min Reaktionszeit wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Man filtriert vom ausgefallenen LiCl ab und kristallisiert aus Pentan um. Ausbeute: 4.7 g (92%).  $F_p = 175^\circ C$  (elementaranalytisch korrekt). b) Signifikante NMR-Daten:  $^{31}P$ -NMR ( $C_6D_6$ ,  $H_3PO_4$

ext.):  $\delta = 173.2$  (d,  $^1J(\text{PH}) = 19.6$  Hz);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 5.1$  (d,  $^2J(\text{PH}) = 19.5$  Hz, Fluorenyl-9-H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ , TMS ext.):  $\delta = 60.65$  (d,  $J(\text{PC}) = 31.35$  Hz, Fluorenyl-C9), 77.48 (d,  $J(\text{PC}) = 38.17$  Hz,  $\text{PC}(\text{SiMe}_3)_2$ ), 94.91 (d,  $J(\text{PC}) = 42.91$  Hz,  $\text{PC}(\text{SiMe}_3)_2$ ); c) Röntgen-Strukturdaten von **2**:  $P_{\text{bca}}$ ,  $a = 1015.1(3)$ ,  $b = 1878.1(6)$ ,  $c = 3325.1(10)$  pm,  $V = 6339.1 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.08$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ . Direkte Methoden (SHELXTL), 2154 Reflexe,  $R = 0.076$ ,  $R_w = 0.050$ . Geometrie: Umgebung des P-Atoms planar,  $\text{PC}_3$ -Ebene um  $68^\circ$  gegen Fluorenyl-Ebene verdreht, Winkelsumme am Fluorenyl-C9  $340.0^\circ$ , Winkel CPC (Methylengruppen)  $129.9(3)^\circ$ . Abstände [pm]: P=C 165/167(1), P-C 183(1) [6c].

[6] a) Arbeitsvorschrift: 5.12 g (10 mmol) **2** werden in 40 mL THF gelöst und mit 6.25 mL einer 15proz. Lösung von  $n\text{BuLi}$  in Hexan (10 mmol) versetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man kristallisiert aus Ether um. Ausbeute: 3.63 g (45%).  $\text{Fp} = 130^\circ\text{C}$  (Zers.) (elementaranalytisch korrekt). b) Signifikante NMR-Daten:  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.)  $\delta = 152$  (s);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ , TMS ext.):  $\delta = 65.34$  (d,  $J(\text{PC}) = 51.53$  Hz,  $\text{PC}(\text{SiMe}_3)_2$ ), 98.52 (d,  $J(\text{PC}) = 114.25$  Hz, Fluorenyl-C9). c) Röntgen-Strukturdaten von  $\text{Li}(\text{thf})_4$  **3**:  $P_{\text{bca}}$ ,  $a = 1844.2(8)$ ,  $b = 2338.7(6)$ ,  $c = 2394.7(17)$  pm,  $V = 10328.6 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.04$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ . Direkte Methoden (SHELXTL), 1912 Reflexe,  $R = 0.139$ ,  $R_w = 0.131$ . Eine Verfeinerung über diesen  $R$ -Wert hinaus erwies sich als unmöglich, da von der Substanz nur kleine, schwach reflektierende Kristalle erhältlich waren; auch konnte die starke thermische Bewegung in den THF-Molekülen durch Messung im kalten  $\text{N}_2$ -Strom nicht ganz verhindert werden. Geometrie: Planarität der  $\text{PC}_3$ -Gruppe und der Fluorenyl-C9-Umgebung,  $\text{PC}_3$ -Ebene um  $134^\circ$  gegen Fluorenyl-Ebene verdreht, Winkel  $(\text{SiMe}_3)_2\text{C}=\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$   $124(1)^\circ$ . Abstände [pm]:  $\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  169(2),  $\text{P}=\text{C}(\text{Fluorenyl})$  167(1). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51283, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] Vgl. A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, G. Burget, W. S. Sheldrick, *Phosphorus Sulfur* **18** (1983) 23.

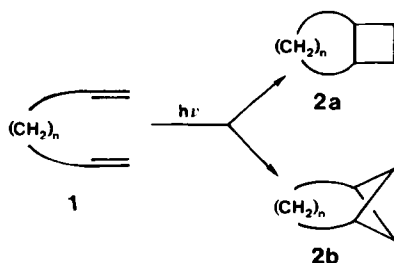
[8] O. Glemser, S. Pohl, F.-M. Tesky, R. Mews, *Angew. Chem.* **89** (1977) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 789.

## Lichtinduzierte [2+2]-Cycloadditionen nichtkonjugierter Diene – der Einfluß der „Through bond“-Wechselwirkung\*\*

Von Rolf Gleiter\* und Wolfram Sander

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

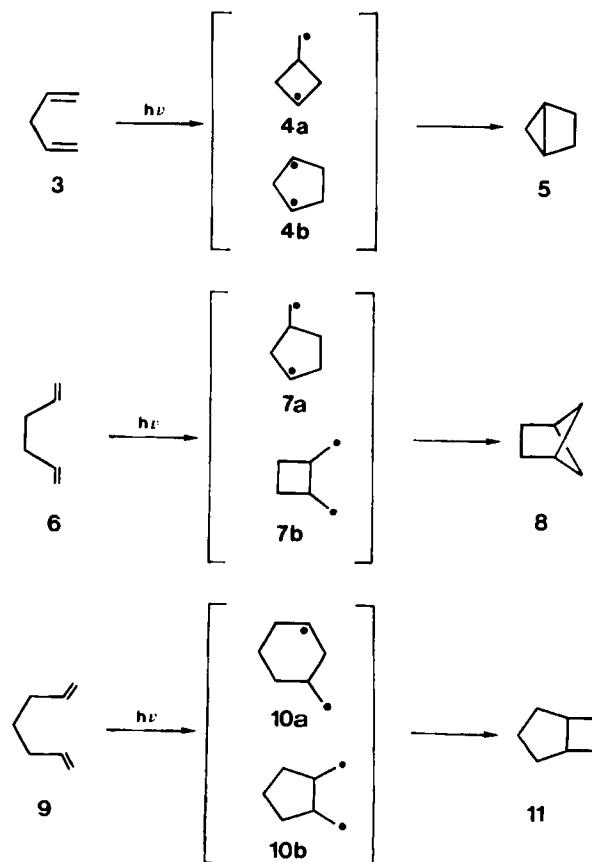
Die lichtinduzierte, intramolekulare [2+2]-Cycloaddition nichtkonjugierter Diene **1** führt zu 1,2- oder 1,3-überbrückten Cyclobutanen **2a** bzw. **2b**, je nachdem, ob eine „Kopf-Kopf“- oder „Kopf-Schwanz“-Cycloaddition vorliegt<sup>[1]</sup>. In welchem Verhältnis **2a** und **2b** gebildet werden, hängt, wie Srinivasan et al. zeigten, von der Zahl der Methylengruppen in **1** ab: Bei  $n=1$  und 3 entsteht bevorzugt **2a**, bei  $n=2$  überwiegend **2b**. Die Abhängigkeit der Produktverteilung von der Zahl der Methylengruppen ist bei cyclischen Diene noch stärker ausgeprägt, in fast allen Fällen resultiert nur ein Produkt<sup>[1,2]</sup>.



[\*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. W. Sander  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt. W. S. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.

Diese Befunde erklären die Autoren mit der bevorzugten Bildung eines fünfgliedrigen Ringes („rule of the five“)<sup>[1]</sup> bei der primären Reaktion zum Diradikal. Schema 1 zeigt drei Beispiele. In den Diradikalen **4b**, **7a** und **10b**, die als Zwischenprodukte postuliert werden können, enthalten die fünfgliedrigen Ringe zwei, ein bzw. kein Radikalzentrum, und sie sind daher von sehr unterschiedlicher Struktur. Zur Erklärung der Stereochemie des Reaktionsablaufs wird angenommen, daß diese Diradikale stabiler sind als die alternativen Diradikale **4a**, **7b** und **10a**.



Schema 1.

Wir präsentieren hier eine andere Hypothese, nach der weniger die relativen Stabilitäten der primären Zwischenprodukte (z. B. Fünfring- gegenüber Sechsring-Diradikalen) als vielmehr elektronische Faktoren (neben sterischen Faktoren<sup>[3]</sup>) in Edukten und Übergangszuständen von Bedeutung sind. Um den Einfluß elektronischer Effekte zu zeigen, konstruierten wir für die Reaktionen **6** → **8** (über **7a** oder **7b**) und **9** → **11** (über **10a** oder **10b**) qualitative Molekülorbital- und Zustandskorrelationsdiagramme, wie sie von Woodward und Hoffmann<sup>[4]</sup> eingeführt und von Dauen, Salem und Turro<sup>[5]</sup> weiterentwickelt wurden. Wir nehmen an, daß der photochemische Ringschluß über die Bildung von Exciplexen verläuft, wobei die Doppelbindungen in **1** übereinander zu liegen kommen<sup>[6]</sup>. Um die Unterschiede zwischen beiden Reaktionen zu verstehen, ist es notwendig, die unterschiedliche Sequenz der Grenzorbitale in **6** und **9** zu beachten (Abb. 1 und 2). In **6** sind die Effekte von „Through space“- und „Through bond“-Wechselwirkungen entgegengesetzt, ein Überwiegen des letztgenannten bewirkt die Sequenzumkehr im Vergleich zu zwei wechselwirkenden Ethylenen. In **9** sind die beiden Wechselwirkungen gleichsinnig, und es wird daher die gleiche Orbitalreihenfolge wie in zwei miteinander wechselwirkenden Ethylenen erwartet.