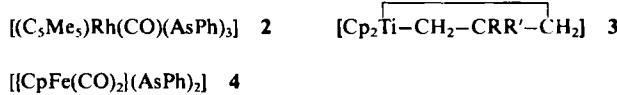


steht die Verbindungsline der Cp-Ringzentren senkrecht auf der TiAs_3 -Ebene (Diederwinkel $89.7(2)^\circ$). Der Winkel Ringzentrum-Ti-Ringzentrum von $133.1(2)^\circ$ ähnelt den Winkeln in $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2]$ ($133.2(5)$ und $134.3(6)^\circ$ für zwei unabhängige Moleküle)^[3] und in $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$ (Durchschnittswert 133.0°)^[1d,e]. Der Winkel As1-Ti-As3 in **1** ($96.8(1)^\circ$) ist größer als in $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2]$ ($92.9(1)^\circ$ und $91.5(2)^\circ$), ähnelt aber dem Winkel in $[\text{Cp}_2\text{TiS}_3]$ (Durchschnittswert 95.0°). Der Winkel As-Rh-As in **2** ($81.41(4)^\circ$) ist deutlich spitzer^[1j].



Auch wenn es nur wenige Vergleichsmöglichkeiten gibt, so scheinen die Ti-As-Abstände mit $2.668(2)$ Å zu As1 und $2.655(2)$ Å zu As3 „normal“ zu sein: In einem Bis(dimethylarsino)-*o*-phenylen-Komplex beträgt die durchschnittliche Länge der Ti-As-Bindung 2.691 Å^[6], und in einem 1-Diphenylphosphino-2-diphenylarsinoethan-Komplex ist die Ti-As-Bindung $2.677(1)$ Å lang^[7]. Die As-As-Bindungslängen kommen mit $2.431(1)$ (As1-As2) und $2.442(1)$ Å (As2-As3) nahe an eine „Standard“-As-As-Einfachbindungsgröße in *cyclo*-(AsPh)₆ (Durchschnittswert 2.459 Å)^[8] heran. Der Winkel As1-As2-As3 ist mit $109.51(6)^\circ$ der unseres Wissens bisher größte; in *cyclo*-(AsPh)₆ beträgt der As-As-As-Winkel im Durchschnitt 91.1° ^[8]. Der große As-As-As-Winkel ist mit dem im isolobalen Titanacyclobutan-Komplex **3** vergleichbar: Für R=H, R'=Ph beträgt der Winkel am zentralen Kohlenstoffatom $112.0(3)^\circ$ und für R=R'=CH₃ $110.9(6)^\circ$ ^[9]. Alle diese Komplexe enthalten ebenfalls annähernd planare TiC_3 -Rhomben. Der Abstand Ti \cdots As2 ist mit $3.173(1)$ Å entsprechend kurz und lässt eine schwache transanulare Wechselwirkung vermuten. In krassem Gegensatz dazu beträgt in **2** der As-As-As-Winkel $82.97(5)^\circ$ ^[1j].

Wendet man die klassische Elektronenzähl-Regel auf **1** an, so resultiert ein 16-Elektronensystem, wenn es sich bei dem Metall um Ti^{IV} handelt und der (AsPh)₃-Ligand als 4-Elektronendonator fungiert, oder wenn das Metall als Ti^{II} und (AsPh)₃ als neutraler 2-Elektronendonator vorliegen. Die erstgenannte Kombination ist vorzuziehen, wenn man *cyclo*-(AsPh)₆ in Analogie zu *cyclo*-(S)₈ als oxidierendes Agens einstuft. Die letztgenannte Kombination scheint möglich, wenn man **1** mit **4** vergleicht. In dieser Verbindung fungiert die PhAsAsPh-Einheit als 2-Elektronendonator^[10].

Wenn man *cyclo*-(AsPh)₆ unter gleichen Reaktionsbedingungen durch *cyclo*-(AsMe)₆ ersetzt, nimmt die Reaktionszeit stark ab (1 h gegenüber 2 d), und laut ¹H-NMR-Daten entsteht das Analogon $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsMe})_3]$ ^[11].

Arbeitsvorschrift

Zu einer Suspension von 0.863 g (35.9 mmol) pulverisiertem Magnesium und 7.321 g (8.03 mmol) *cyclo*-(AsPh)₆ in 50 mL wasserfreiem, entgastem Tetrahydrofuran (THF) werden unter Röhren 2.00 g (8.03 mmol) $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ in 150 mL THF gegeben. Die Reaktionsmischung wird 48 h zum Sieden erhitzt. Dabei verändert sich die Farbe der Lösung nach blauviolett. Nach Kühlung und Filtration wird das Solvens entfernt und der Rückstand in 400 mL warmem Toluol gelöst. Anschließend wird wieder filtriert, und die Lösung wird auf 200 mL eingegengt. Bei langsamer Kühlung auf -78°C bilden sich violette Kristalle von **1** (60%); $\text{Fp} = 212\text{--}214^\circ\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 20. November,
veränderte Fassung am 29. Dezember 1986 [Z 1992]

[1] a) P. H. Bird, J. M. McCall, A. Shaver, U. Siriwardane, *Angew. Chem.* **94** (1982) 375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 384; b) A. Shaver, J.

M. McCall, *Organometallics* **3** (1984) 1823; c) H. Köpf, B. Block, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **101** (1968) 272; d) E. F. Epstein, I. Bernal, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* **26** (1971) 229; e) E. G. Müller, J. L. Peterson, L. F. Dahl, *ibid.* **111** (1976) 91; f) C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3947; g) K. Issleib, G. Wilke, F. Krich, *Angew. Chem.* **84** (1972) 582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 527; h) H. Köpf, U. Görges, *Z. Naturforsch. B* **36** (1981) 1205; i) H. Köpf, R. Voigtlander, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2731; j) H. Werner, W. Paul, R. Zolk, *Angew. Chem.* **96** (1984) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 626.

[2] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Honold, *J. Organomet. Chem.* **310** (1986) 27.

[3] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Wolf, *Angew. Chem.* **97** (1985) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 394.

[4] ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 5.11$ (s, 5 H), 5.27 (s, 5 H), 7.13 (m, 8 H), 7.63 (m, 4 H), 8.39 (m, 3 H); Massenspektrum (EI): m/z 634 (M^+ , ber. 634).

[5] Kristallographische Daten (293 K): $a = 10.694(3)$, $b = 15.327(4)$, $c = 15.881(4)$ Å, $\beta = 109.36(2)$, $V = 2456$ Å³, $Z = 4$, Raumgruppe $P2_1/n$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.715$ g cm⁻³, 4821 unabhängige Reflexe ($4^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$), 2927 Reflexe mit $F_0 \geq 3\sigma(F_0)$. Für 290 Variable ergab sich $R(F) = 0.0498$, $R(wF) = 0.0501$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] R. A. Jones, S. T. Schwab, B. R. Whittlesey, *Polyhedron* **3** (1984) 505.

[7] L. P. Battaglia, A. B. Corradi, M. Nardelli, *Inorg. Chim. Acta* **50** (1981) 125.

[8] A. L. Rheingold, P. J. Sullivan, *Organometallics* **2** (1983) 327.

[9] J. B. Lee, G. J. Gajda, W. P. Schaefer, T. R. Howard, T. Ikariya, D. A. Straus, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7358.

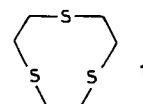
[10] A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *Organometallics* **1** (1982) 1429.

[11] ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 5.17$ (s, 5 H), 5.02 (s, 5 H), 1.46 (6 H), 1.38 (3 H).

Synthese und Kristallstruktur des homoleptischen Thioether-Rutheniumkomplexes $[\text{Ru}(1,4,7\text{-trithiacyclonan})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{Me}_2\text{SO}^{**}$

Von Michael N. Bell, Alexander J. Blake,
Martin Schröder*, Heinz-Josef Küppers und
Karl Wieghardt*

Bei Untersuchungen der Bindung von 1,4,7-Trithiacyclonan **1** an Übergangsmetall-Ionen^[1-3] interessierten vor allem stereochemische und elektronische Einflüsse der homoleptischen Koordination durch sechs Schwefelatome auf die Metallzentren. In Fortsetzung dieser Arbeiten haben wir die Koordination von **1** an Platinmetalle sowie die Redoxchemie der resultierenden Komplexe untersucht.



Wir berichten nun über Synthese, Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse und Redox-Verhalten des äußerst stabilen Bis(sandwich)ruthenium(II)-Komplexes $[\text{Ru}(1)_2]^{2+}$. Das Komplex-Kation $[\text{Ru}(1)_2]^{2+}$ entsteht aus $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und **1** im Überschuss in Me_2SO bei erhöhter Temperatur^[4] oder aus $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ und **1** im Überschuss in Methanol bei Raumtemperatur^[5]. Durch Umkristallisation aus Me_2SO in

[*] Dr. M. Schröder, M. N. Bell, Dr. A. J. Blake
Department of Chemistry,
West Mains Road, University of Edinburgh
Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. H.-J. Küppers
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Poststrach 102148, D-4630 Bochum

[**] Diese Arbeit wurde von der Universität Edinburgh (M. N. B.), dem Science and Engineering Research Council (UK), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Johnson-Matthey (Edelmetallspenden) gefördert.

Gegenwart von NaBPh_4 erhält man weiße Kristalle von **2**, von denen eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt wurde^[5].

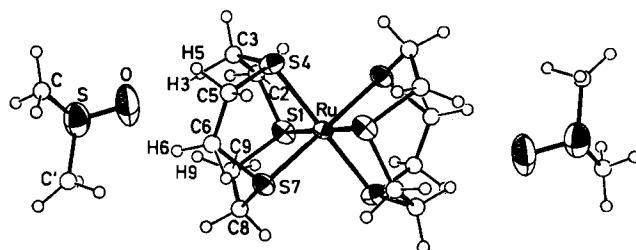
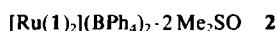


Abb. 1. Struktur des Kations und der koordinierten Me_2SO -Moleküle in **2** im Kristall. Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] am Ruthenium: Ru-S1 2.3272(14), Ru-S4 2.3357(14), Ru-S7 2.3331(14); S1-Ru-S4 87.87(5), S1-Ru-S7 88.09(5), S4-Ru-S7 88.26(5). Zwischen den BPh_4^- -Ionen und dem Kation oder den Solvensmolekülen gibt es keine signifikante Wechselwirkung.

Abbildung 1 zeigt ein zentrosymmetrisches Kation; das Ru^{II}-Ion besetzt das Inversionszentrum des Moleküls. Die beiden Schwefelmakrocyclen sind so an das Ru^{II}-Zentrum gebunden, daß eine oktaedrische Koordination resultiert. Von den möglichen Konformeren ist nur eines im Kristall vorhanden. Die im Kristall enthaltenen Me_2SO -Moleküle sind wohlgeordnet. Ihre Sauerstoffatome über den Außenflächen der Schwefelmakrocyclen [O···H3 2.201(8), O···H6 2.419(8), O···H9 2.790(8), O···H5 3.291(8) \AA] befinden sich etwas näher an S4 als an S1 oder S7. Diese Art der Koordination läßt den Schluß zu, daß Me_2SO in dem von **1** bei der Koordination gebildeten, metallabgewandten Kegel/Hohlraum eingeschlossen wird (Abb. 2). Daß jedes Me_2SO -Molekül durch CH_3CN - oder CH_3NO_2 -Moleküle bei Umkristallisation von **2** aus diesen Solventien ersetzt werden kann, stützt diese Vermutung.

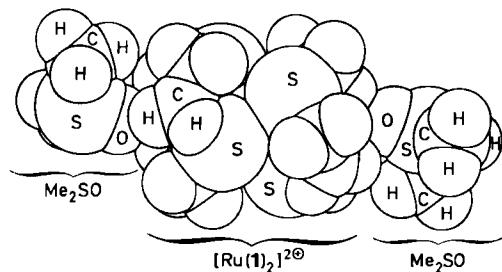


Abb. 2. Kalottenmodell von $[\text{Ru}(1)_2]^{2\ominus}$ mit zwei Me_2SO -Molekülen.

$[\text{Ru}(1)_2]^{2\ominus}$ ist das erste Beispiel für die homoleptische Koordination eines Thioethers an Ruthenium und daher wichtig für das Studium der elektronischen Eigenschaften von Thioetherliganden im allgemeinen. $[\text{Ru}(1)_2]^{2\ominus}$ ist zwischen -2.2 und $+1.3$ V elektrochemisch inaktiv (gegen $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^\ominus$, $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$). Die Cyclovoltammogramme, aufgenommen in wasserfreiem CH_3CN an Platinelktroden, zeigen eine quasi-reversible Oxidation bei $E_{1/2} = 1.41$ V ($\Delta E = 95$ mV, Scan-Geschwindigkeit = 100 mV s^{-1}), die wir einem Ru^{II}/Ru^{III}-Redoxpaar zuordnen wollen, wenngleich bei diesen Potentialen auch eine Oxidation des Liganden nicht ausgeschlossen werden kann. Eine irreversible Reduktion bei $E_{pc} = -2.25$ V führt – vermutlich über ein instabiles Ru^I-Intermediat – zur Zerstörung des Komplexes. Dabei wird der Ligand freigesetzt und kann beim „Rückwärts-Scan“ durch eine irreversible Oxi-

dation bei $+0.98$ V nachgewiesen werden. Die hohe Redoxstabilität von $[\text{Ru}(1)_2]^{2\ominus}$ ist erstaunlich und spiegelt die große Übereinstimmung zwischen den stereochemischen und elektronischen Gegebenheiten des makrocyclischen Liganden und denen von d⁶-Ru^{II} wider (Tabelle 1).

Tabelle 1. Voltammetrische Daten für die Bis(sandwich)-Komplexe $[\text{M}(\text{L})_2]^{2\ominus/3\ominus}$, $\text{M} = \text{Fe, Ru}$.

L	$\text{Fe}^{2\oplus}/\text{Fe}^{3\ominus}$	$\text{Ru}^{2\oplus}/\text{Ru}^{3\ominus}$
TACN [a]	+0.13 V [9]	+0.37 V [10]
1 [b]	+0.98 V [2]	+1.41 V

[a] Gegen die Normalwasserstoffelektrode in wäßriger Lösung; TACN = 1,4,7-Triazacyclonanon. [b] Gegen $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^\ominus$ in CH_3CN .

Über die Reaktion von $[\text{OsCl}_2(\text{aren})]_2$ mit **1** im Überschuß haben wir auch den analogen Osmiumkomplex $[\text{Os}(1)_2]^{2\ominus}$ dargestellt^[3]. Der Rutheniumkomplex mit nur einem makrocyclischen Liganden $[\text{Ru}(1)(\text{Me}_2\text{SO})_2\text{Cl}]^\oplus$ entsteht durch Umsetzung von $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ mit einem Äquivalent **1** in Me_2SO ^[6]. Darüber hinaus widmen wir uns der Synthese von **1**:1-Komplexen der Platinmetalle mit **1** und verwandten dreizähnigen Makrocyclen und dem Einbau organischer und kleiner Moleküle als Liganden.

Arbeitsvorschriften

$[\text{Ru}(1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.1 g (0.32 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden in 15 mL Me_2SO bei 200°C gelöst. Die Lösung wird auf 7 mL eingeeignet, auf 20°C gekühlt und mit 0.22 g (1.20 mmol) **1** versetzt. Die Reaktionsmischung wird 3 h auf 140°C erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein weißer Feststoff aus. Dieser wird in Wasser gelöst; nach Zugabe von NaClO_4 kristallisiert $[\text{Ru}(1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus. Korrekte C,H,S-Analyse.

2: 0.05 g (0.10 mmol) $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ werden mit 0.08 g (0.44 mmol) **1** in 15 mL Methanol versetzt. Bei 20°C wird nach 30 min NaBPh_4 zugegeben. Der daraufhin gebildete farblose Niederschlag wird aus Me_2SO umkristallisiert. Die Ausbeute an **2** beträgt 60%. Korrekte C,H-Analyse. Durch Umkristallisation von **2** aus CH_3CN oder CH_3NO_2 entstehen die entsprechenden Disolvate. Korrekte C,H,N-Analysen. Die Anwesenheit von zwei Äquivalenten Lösungsmittelmolekülen wird auch durch die NMR- und IR-Spektren bestätigt.

$[\text{Ru}(1)(\text{Me}_2\text{SO})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)$: 0.25 g (1.01 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden in 20 mL Me_2SO gelöst und 1.5 h auf 160°C erwärmt. Nach dem Abkühlen der Lösung werden 0.19 g (1.05 mmol) **1** zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h auf 60°C erwärmt. Zu der dabei resultierenden gelben Lösung wird NaPF_6 gegeben. Nach einigen Tagen bilden sich gelbe Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ru}(1)(\text{Me}_2\text{SO})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)$. Korrekte C,H,S-Analyse.

Ein eingegangen am 20. Oktober 1986 [Z 1958]

- [1] W. N. Setzer, C. A. Ogle, G. S. Wilson, R. S. Glass, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 266; A. J. Blake, R. O. Gould, A. J. Lavery, M. Schröder, *Angew. Chem.* 98 (1986) 282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 274; A. J. Blake, R. O. Gould, A. J. Holder, T. I. Hyde, M. O. Odulate, A. J. Lavery, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1987, 118; H.-J. Küppers, A. Neves, C. Pomp, D. Ventur, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2400.
- [2] K. Wieghardt, H.-J. Küppers, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3067.
- [3] M. N. Bell, A. J. Blake, T. A. Stephenson, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 471.
- [4] $[\text{Ru}(1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Elektronenspektrum: $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 341$ (160), 293 (183), 220 nm (2040 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, 293 K): in $[\text{D}_6]\text{Me}_2\text{SO}$: $\delta = 2.90$ (s), in D_2O : $\delta = 2.78$ (s).
- [5] Kristalldaten von **2**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 14.134(3)$, $b = 11.0963(19)$, $c = 19.743(4)$ \AA , $\beta = 94.497(16)^\circ$, $V = 3087 \text{\AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.315 \text{ g cm}^{-3}$; 3762 gemessene Reflexe bis $\theta = 22.5^\circ$. Verfeinert wurden 2936 Daten mit $F > 6.0\sigma(F)$, $R = 0.0431$, $R_w = 0.0590$ für 322 Parameter. Strukturlösung: Das Rutheniumatom befindet sich auf einer speziellen Lage (1/2, 0, 1/2), dem Inversionszentrum. Alle verbleibenden Nicht-Solvats- und Nicht-Wasserstoffatome wurden mit DIRIDIF [7] lokalisiert. Die Positionen der Solvensatome wurden über least-squares-Cyclen und Differenz-Fourier-Synthesen [8] ermittelt. Zur Verfeinung [8] wurden die Methylen-Wasserstoffatome auf konstanten, berechneten Positionen einbezogen und die Methylgruppen der Solvensmoleküle als starre Gruppen behandelt. Die Me_2SO -Moleküle waren vollständig geordnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersu-

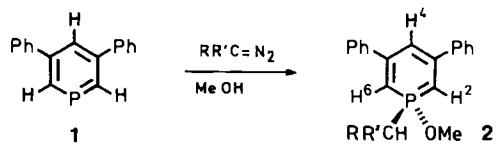
chung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

- [6] $[\text{Ru}(\text{I})(\text{Me}_2\text{SO})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)$: IR: $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 1070–1080 $\nu(\text{S}=\text{O})$, 1020 $\nu(\text{Ru}=\text{O})$ zusätzlich zu den Banden für **1** und **PF₆**. Elektronenspektrum: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 377$ (450), 307 nm (428 M⁻¹ cm⁻¹).
- [7] P. T. Beurskens, W. P. Bosman, H. M. Doesbury, T. E. M. van den Hark, P. A. J. Prick, J. H. Noordik, G. Beurskens, R. O. Gould, V. Parthasarathy: DIRDIF, *Applications of Direct Methods to Difference Structure Factors*, Universität Nijmegen, Niederlande 1983.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELLX76, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Cambridge, England 1976.
- [9] K. Wieghardt, W. Schmidt, W. Herrmann, H.-J. Küppers, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2953.
- [10] K. Wieghardt, W. Herrmann, M. Köppen, I. Jibril, G. Huttner, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1335.

Reaktion von Phosphininen mit Diazoalkanen: Diphosphachiropteraadiene durch intramolekulare, ionische 5s + 5s-[6 + 4]-Cycloadditionen**

Von Gottfried Märkl*, Hans J. Beckh, Klaus K. Mayer, Manfred L. Ziegler und Thomas Zahn

PC-Doppelbindungssysteme und Diazoalkane ergeben je nach Substituenten überraschend unterschiedliche Produkte: Mit offenkettigen Phosphaalkenen reagieren Diazomethan und seine monosubstituierten Derivate als 1,3-Dipole unter [3 + 2]-Cycloaddition^[1] zu Dihydro-1,2,4-diaza-phospholen, mit Diaryl- und Dialkyldiazomethanen entstehen unter Eliminierung von Stickstoff Phosphirane^[2]. Die P=C-Bindung von Aza- und Diazaphospholen reagiert in vielen Fällen analog^[3]. Die P=C-Bindung in Phosphininen dagegen verhält sich gänzlich anders. Schon K. Dimroth et al.^[4] zeigten, daß bei der Reaktion von 2,4,6-Triaryl-phosphininen mit Diazoalkanen in Gegenwart von Alkoholen 1-Alkoxy-1-alkyl-λ⁵-phosphininen entstehen. Analog reagiert das von uns untersuchte 3,5-Diphenyl-phosphinin **1**, ein in den Positionen 2, 4 und 6 unsubstituiertes Phosphinin, mit allen eingesetzten Diazoalkanen (Diazomethan, mono- und disubstituierte Diazomethane) in Methanol zu 1-Alkyl-1-methoxy-λ⁵-phosphininen **2**^[5].



a, R = R' = H; **b**, R = R' = Me; **c**, R = H, R' = Me; **d**, R = H, R' = Et; **e**, R = Me, R' = Ph; **f**, R = R' = Ph; **g**, R = H, R' = CH₂COOMe

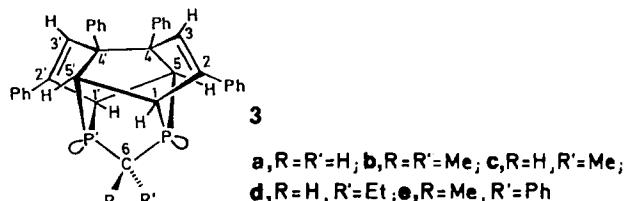
In aprotischen Solventien dagegen zeigt **1** sowohl bei der Umsetzung mit Diazomethan als auch bei der mit mono- und disubstituierten Diazomethanen ein völlig anderes Verhalten. Mit Diazomethan in Ether reagiert **1** bereits bei 0°C innerhalb weniger Minuten; bei sofortiger

[*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. H. J. Beckh, Dr. K. K. Mayer
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dr. T. Zahn
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Für den **3** entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff Pentacyclo[7.4.0^{2,6}.0^{1,11}.0^{5,10}]tridecan schlagen wir wegen der fledermausähnlichen Struktur den Trivialnamen "Chiroptera" (Fledermaus: *chiroptera*) vor. Die Verbindungen **3** sind demgemäß Diphospha-2,2'-chiropteraadiene. (Die unsystematische Numerierung in Formel **3** erleichtert das Verständnis der spektralen Daten.)

Aufarbeitung erhält man aus Acetonitril in 65–70% Ausbeute **3a** als farblose, kristalline Verbindung. Die Röntgen-Strukturuntersuchung ergibt für **3a** eine völlig uner-



a, R = R' = H; **b**, R = R' = Me; **c**, R = H, R' = Me; **d**, R = H, R' = Et; **e**, R = Me, R' = Ph; **f**, R = R' = Ph

wartete Struktur (Abb. 1)^[6], bei der zwei Phosphacyclohexen-Ringe über eine CH₂-Gruppe (zwischen den Phosphoratomen) und drei σ-Bindungen zu einem System aus zwei Fünf- und vier Sechsringen verbunden sind.

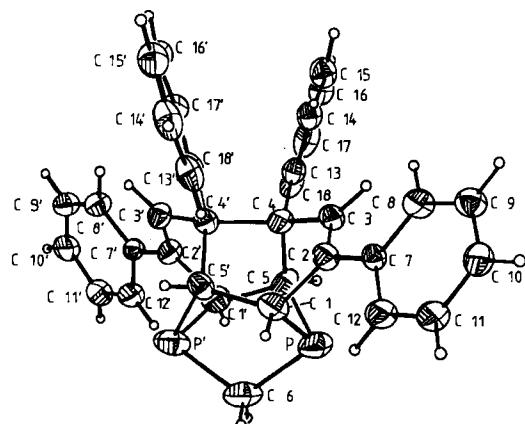


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **3a** ist ebenso wie das ¹³C-NMR-Spektrum^[7] in Übereinstimmung mit dieser Struktur (Tabelle 1). Das ³¹P-NMR-Resonanzsignal ($\delta = 66.8$) liegt für tertiäre Phosphane bei extrem tiefem Feld. Ähnliche ungewöhnliche Tieffeldverschiebungen wurden bislang nur für *syn*-7-Phosphanorbornene, *syn*-Benzo-7-phosphanorbornene^[8a] und für *t*Bu₃P^[8b] beobachtet. Die Frage, ob der Grund für die Tieffeldverschiebung bei **3a** die Aufweitung des C5-P-C6-Winkels (97.3°)^[6] oder die räumliche Nähe des freien Elektronenpaares zur C2=C3-Bindung bzw. zum Phenylsubstituenten an C2 ist, ist noch unbeantwortet.

Aus **1** und Dimethyldiazomethan, Diazoethan, Diazo-propan und Methylphenyldiazomethan entstehen analog die Verbindungen **3b–e** (Tabelle 1). Auch hier sind die ³¹P-NMR-Signale für tertiäre Phosphane extrem tieffeld-verschoben ($\delta = 74$ bis 94).

Die Massenspektren von **3** zeigen ebenfalls charakteristische Besonderheiten. In den 70eV-Spektren tritt nur das Molekül-Ion von **1** bei m/z 248 auf und in einigen Fällen (mit geringer Intensität) auch das Radikalkation von **6** (cyclisches Derivat der von R. Appel et al. erstmals beschriebenen Bis(methylen)phosphorane^[10]) eingeleitet. Für die Zwischenstufe **6** spricht die Abfangreaktion mit Alkoholen zu den λ⁵-Phosphininen **2**. Durch einen nucleophilen Angriff von **6** auf ein zweites Molekül **1**^[11] wird das Primäraddukt **7** aus zwei Phosphininmolekülen **1** und einem CH₂-Fragment gebildet, in

Die Bildung von **3** (für **3a** formuliert) wird durch einen nucleophilen Angriff von Diazomethan am λ³σ²-Phosphoratom von **1** zum Diazoniumsalz **5** und N₂-Eliminierung zur dipolaren Verbindung **6** (cyclisches Derivat der von R. Appel et al. erstmals beschriebenen Bis(methylen)phosphorane^[10]) eingeleitet. Für die Zwischenstufe **6** spricht die Abfangreaktion mit Alkoholen zu den λ⁵-Phosphininen **2**. Durch einen nucleophilen Angriff von **6** auf ein zweites Molekül **1**^[11] wird das Primäraddukt **7** aus zwei Phosphininmolekülen **1** und einem CH₂-Fragment gebildet, in