

Das $P_8(4)$ -Gerüst 1 leitet sich von dem $P_7(5)$ - und $P_6(4)$ -Gerüst II^[14] bzw. III^[15] durch Ankondensieren einer Einer- bzw. Zweierbrücke und von dem $P_9(3)$ -Gerüst IV^[7] durch Entfernen einer Einerbrücke ab. Diese engen strukturellen Beziehungen^[1,3] sind wahrscheinlich auch für die thermolytische Genese von 4 entscheidend.

Eingegangen am 22. Dezember 1986 [Z 2025]

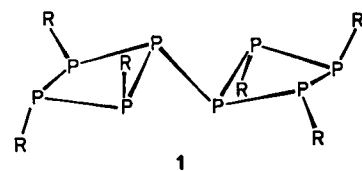
- [1] M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492.
 [2] H. Thurn, H. Krebs, *Angew. Chem.* 78 (1966) 1101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 1047; *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 125.
 [3] M. Baudler, V. Arndt, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 275.
 [4] M. Baudler, Y. Aktalay, V. Arndt, K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1005; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1002.
 [5] M. Baudler, H. Ständke, M. Borgardt, H. Strabel, J. Dobbers, *Naturwissenschaften* 53 (1966) 106.
 [6] M. Baudler, V. Arndt, B. Koll, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [7] M. Baudler, Y. Aktalay, K. Kazmierczak, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 428.
 [8] **Arbeitsvorschrift:** Unter Inertgas werden 51.6 g eines Isopropylphosphan-Gemisches (erhalten durch zweimalige Umsetzung von je 123.2 g (0.85 mol) $iPrPCl_2$, 233.5 g (1.70 mol) PCl_3 und 82.6 g (3.40 mol) Magnesium in 1200 mL wasserfreiem, siedendem Tetrahydrofuran, 4 h) 7 h bei 230°C unter Röhren thermolysiert. Aus dem hellroten, bei Raumtemperatur hochviskosen Öl wird der gebildete weiße Phosphor über ein Kniestück bei 10^{-2} Torr abkondensiert (Bad: 50°C, Vorlagekolben: -196°C). Der Rückstand wird in möglichst wenig *n*-Hexan gelöst und portionsweise dreimal an Al_2O_3 mit Hexan (^{31}P -NMR- und massenspektroskopische Kontrolle) chromatographiert. Nach Vereinigen der Fraktionen mit dem höchsten Gehalt an 4 und Abziehen des Lösungsmittels wird im Hochvakuum fraktionierend sublimiert (Hg-Diffusionspumpe, Kühlfinger: -196°C); bei einer Badtemperatur von 55–60°C und einer Sublimationsgeschwindigkeit von ca. 13 mg/h werden 0.22 g 4 (Reinheit > 95%, ^{31}P -NMR) erhalten.
 [9] K. G. R. Pachler, P. L. Wessels, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 1038.
 [10] Siehe beispielsweise: M. Baudler, J. Hahn, V. Arndt, B. Koll, K. Kazmierczak, E. Därr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 538 (1986) 7; M. Baudler, E. Därr, G. Binsch, D. S. Stephenson, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1671.
 [11] J. Hahn in J. G. Verkade, L. D. Quin (Hrsg.): *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis: Organic Compounds and Metal Complexes*, VCH Publishers, Deerfield Beach, FL, USA 1986, S. 331.
 [12] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899, 4907.
 [13] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 4256; H. E. Simmons, E. P. Blanchard, R. D. Smith, *ibid.* 86 (1964) 1347.
 [14] M. Baudler, Y. Aktalay, J. Hahn, E. Därr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981) 20.
 [15] M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 967.

$P_8tBu_6O_6$ – ein hochoxidiertes Cyclophosphan mit intaktem P-Gerüst**

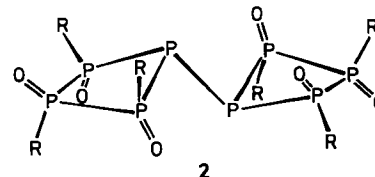
Von Marianne Baudler* und Joachim Germeshausen

Verbindungen mit einem Gerüst aus dreibindigen P-Atomen sind im allgemeinen leicht oxidierbar und daher häufig auch selbstentzündlich^[1]. Im Gegensatz dazu ist Hexa-*tert*-butyloctaphosphan 1 an Luft über Wochen bestän-

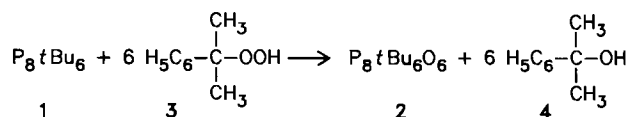
dig^[2]. Nachdem wir vor kurzem durch Oxidation von P_8tBu_6 und P_7tBu_5 mit Luftsauerstoff die Monoxide P_8tBu_6O bzw. P_7tBu_5O mit exocyclisch gebundenem Sauerstoff darstellen konnten^[3], ist uns jetzt mit anderen Oxidationsmitteln die Überführung von 1 in das Hexoxid 2 gelungen.



R = *t*Bu



1 reagiert selbst mit reinem Sauerstoff in Lösung erst bei erhöhter Temperatur; dabei entsteht unter P–P-Bindungsspaltung hauptsächlich 1,2-Di-*tert*-butyldiphosphandioxid als Gemisch der beiden Diastereomere^[4]. Mit Wasserstoffperoxid, Peressigsäure und Cumolhydroperoxid bildet sich dagegen schon bei Raumtemperatur unter Erhalt des P_8 -Gerüsts das Hexoxid 2, während oberhalb von 30°C gleichfalls Zerfall in P_2 -Einheiten eintritt. Besonders selektiv verläuft die Oxidation von 1 zu 2 mit Cumolhydroperoxid 3.



Verbindung 2 zeigt eine herausragende Bildungstendenz und ist schon beim Reaktantenverhältnis 1:1 neben sauerstoffärmeren Oxiden ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisbar; bei Umsetzung im Molverhältnis 1:4 bis 1:90 entsteht sie als Hauptprodukt. Durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) kann das Beiprodukt 4 abgetrennt und 2 analysenrein isoliert werden^[5]. Das Hexoxid 2 ist ein farbloser, feinkristalliner Feststoff (Fp = 252–253°C, Zers., geschlossenes Rohr), der gegenüber Luftsauerstoff beständig ist. Er löst sich in organischen Solventien bei Raumtemperatur kaum, ab ca. 50°C nur unter Zersetzung. Im Massenspektrum (15 eV, 150°C) tritt als Signalgruppe mit den höchsten Massenzahlen (m/z 629, 100%) das Fragment-Ion $[M-tBu]^+$ auf. Das IR-Spektrum zeigt eine mittelstarke Bande bei 1260 cm^{-1} im Bereich der P=O-Valenzschwingungen.

Konstitutionsbeweisend für 2 ist das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum, das wegen der Schwerlöslichkeit der Reinsubstanz am Rohprodukt (80 P-% 2, gelöst in Toluol) gemessen wurde (121.5 MHz). Es zeigt drei Multipletts eines $AA'B_2B_2CC'$ -Spinsystems bei $\delta = +117$, +82 und -57 (Intensitätsverhältnis 1:2:1). Aus dem 1H -gekoppelten Spektrum ist ersichtlich, daß die beiden Tieffeldgruppen den sechs *tert*-butylsubstituierten P-Atomen entsprechen. Die Aufspaltungsmuster der Multipletts sind ein Indiz, daß Sauerstoff ausschließlich exocyclisch an 1 gebunden ist. Welche der P-Atome als λ^5 -Phosphor vorliegen, geht aus der unterschiedlichen Tieffeldverschiebung der Signale für die einzelnen P-Kerne gegenüber der Ausgangs-

[*] Prof. Dr. M. Baudler, Dr. J. Germeshausen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 177. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 176. Mitteilung: M. Baudler, B. Koll, C. Adamek, R. Gleiter, *Angew. Chem.* 99 (1987) 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 4.

verbindung hervor ($\Delta\delta(P_A)=155$; $\Delta\delta(P_B)=129$; $\Delta\delta(P_C)=45$ ppm): Nur die organosubstituierten P-Atome zeigen die bei Oxidation am Phosphor-Vierring erwartete starke Entschirmung^[3]. 2 ist demnach ein 2,2',3,3',4,4'-Hexa-tert-butyl-1,1'-bicyclotetraphosphan-2,2',3,3',4,4'-hexaoxid. Die Konfiguration und Konformation sollten aufgrund der Genese analog wie in 1 sein.

Daß 1 auch durch einen großen Überschuß von 3 nicht in ein Octaoxid überführbar ist, dürfte auf die relativ kleinen Bindungswinkel an der exocyclischen Brücke (P-P-P=96.6°^[2]) und damit auf den überwiegenden s-Charakter des freien Elektronenpaares an den „Brückenkopf“-Atomen zurückzuführen sein.

Eingegangen am 7. Januar 1987 [Z 2039]

- [1] Übersicht: M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492.
 [2] M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K.-F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Fehrer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 406.
 [3] M. Baudler, M. Michels, M. Pieroth, J. Hahn, *Angew. Chem.* 98 (1986) 465; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 471.
 [4] M. Baudler, H. Heumüller, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
 [5] **Arbeitsvorschrift:** 40 mL einer gesättigten Lösung von 1 in Toluol (0.4 mmol) werden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 0.52 g einer 80proz. Lösung von 3 in Cumol (2.7 mmol Peroxid, Überschuß) umgesetzt, wobei eine vorübergehende Gelbfärbung auftritt. Nach Einengen der farblosen Produktlösung auf 1.6–2.0 mL wird 2 durch präparative HPLC isoliert (Nucleosil-5-C18-Säule, Methanol, Auffangkolben: –78°C, rasches Abziehen des Lösungsmittels bei 0°C). Dreimaliges Waschen des Einengrückstandes mit je 2 mL Pentan ergibt 28 mg reines 2 (10%, bezogen auf 1).

„Zweielektronen-Reduktion“ phosphansubstituierter Tricobaltcluster – Nachweis einer 17e-Zwischenstufe der dissoziativen ETC-Ligandensubstitution**

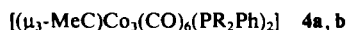
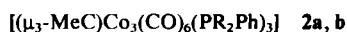
Von Klaus Hinkelmann, Falko Mahlendorf, Jürgen Heinze*, Hans-Thomas Schacht, John S. Field und Heinrich Vahrenkamp*

Das Reduktionsverhalten von μ_3 -Alkylidin-Tricobaltclustern wurde mehrfach beschrieben^[1]. In letzter Zeit hat vor allem deren Fähigkeit, effiziente ETC-Prozesse einzugehen (ETC = Electron-Transfer Chain catalyzed) und damit katalytisch aktiv zu werden, neue Untersuchungen stimuliert^[2]. Ungeklärt war bislang, ob diese Cluster, ähnlich wie andere Metallcluster^[3], in mehrstufigen Redoxprozessen reversibel reduziert werden können. So sind die Radikalanionen der Cluster $[(\mu_3\text{-RC})\text{Co}_3(\text{CO})_6]$ zwar recht stabil, die Dianionen aber zersetzen sich in irreversiblen Folgereaktionen unter Zerstörung des Metallgerüsts^[1]. Bei einer erneuten elektrochemischen Untersuchung phosphansubstituierter Derivate von 1 beobachteten wir nun überraschenderweise, daß diese zum Teil in einem formalen Zweielektronenprozeß zu stabilen Dianionen reduziert werden. Eine genaue Analyse der Gesamtreoxreaktion ergab einen ungewöhnlichen, bisher bei Clustern noch nicht gefundenen Mechanismus.

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Heinze, Dipl.-Chem. K. Hinkelmann, F. Mahlendorf
 Institut für Physikalische Chemie der Universität
 Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. H.-T. Schacht, Dr. J. S. Field
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
 Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde im Rahmen des Landesforschungsschwerpunktes „Radikale und Einelektronenübertragung“ (FR-NW 31) und durch ein Humboldt-Stipendium (für J. S. F.) gefördert.



a, R = Me; b, R = Et

Typische Beispiele sind die Verbindungen 2a und 2b. Ihre auffälligen Voltammogramme (z. B. von 2b, Abb. 1a) weisen neben einer erhöhten kathodischen Welle den seltenen Crossing-Effekt sowie zwei potentialgetrennte anodische Stufen auf. Für diesen Typ von Voltammogrammen gibt es erst zwei Beispiele, die aus allerjüngster Zeit stammen: das 5,6-Dihydrobenzo[c]cinnolin-System^[4] und der phosphidoverbrückte Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\mu\text{-tBu}_2\text{P})(\text{CO})_2]_2$ ^[5], die nach dem ersten Ladungstransfer durch eine konformative Einebnung bzw. eine Isomerisierung von einer planaren zu einer tetraedrischen Struktur den zweiten Ladungstransfer energetisch begünstigen. Als Folge davon wird im Voltammogramm ein 2e-Transfer sichtbar. Solche Redoxsysteme werden durch zwei Einelektronenübertragungsreaktionen, an die sich die strukturelle Rückumwandlung in die Ausgangsspezies anschließt, in den Neutralzustand zurückgeführt. Der Gesamtprozeß ist also reversibel, wobei aber Hin- und Rückreaktion zum Teil über unterschiedliche Zwischenstufen verlaufen.

Es liegt nahe, das Verhalten von 2 mit einem ähnlichen Mechanismus zu erklären. Die prinzipiell bekannte chemische Instabilität der Radikalanionen phosphansubstituierter Tricobaltcluster^[2b] deutet aber auf einen Reaktionsverlauf (Schema 1), bei dem auf der Stufe des Radikalanions 2^{\bullet} in einer Folgereaktion ein Ligand eliminiert wird und das entstehende Teilchen 4^{\bullet} aufgrund seines höheren Redoxpotentials sofort zum Dianion 4^{2-} reduziert wird. Die Reoxidation würde dann in zwei potentialgetrennten Schritten über das stabile Monoanion 4^{\ominus} zur Neutralspezies 4 führen, an die sich der in der Diffusionsschicht noch vorhandene abgespaltene Ligand wieder anlagern kann.

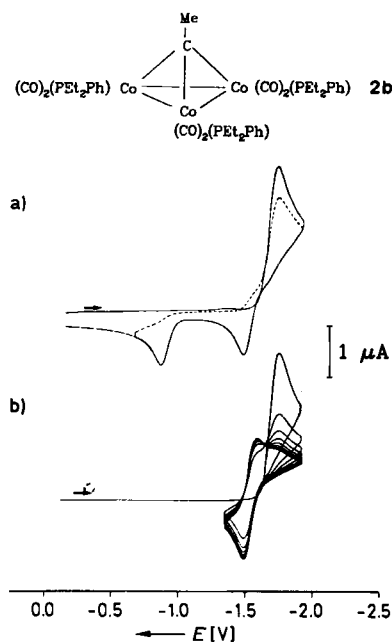


Abb. 1. a) Experimentelles Cyclovoltammogramm der Reduktion von 2b ($c=8 \cdot 10^{-4}$ M), gestrichelte Linie = zweiter kathodischer Vorschub; in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1$ M Bu_4NPF_6 , $T=24^\circ\text{C}$, $v=0.4$ V/s, Pt-Elektrode, Ag/AgCl als Referenzelektrode. b) Multisweep-Cyclovoltammogramm (acht Umläufe) von 2b, aufgenommen zwischen –1.3 und –1.9 V; Bedingungen wie bei a).