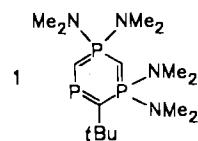


- [1] D. Liotta, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 28; W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 56; W. A. Herrmann, J. Rohrmann, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1437; D. J. Jones, T. Makani, J. Roziere, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1275; A. L. Rheingold, C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, *Acta Crystallogr. Sect. C* 42 (1986) 1878.
- [2] H. Köpf, W. Kahl, A. Wirl, *Angew. Chem.* 82 (1970) 814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 801; A. P. Ginsberg, J. H. Osborne, C. R. Sprinkle, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1781; M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. W. Kolis, J. F. Sawyer, *ibid.* 25 (1986) 2057; H. Brunner, W. Meier, B. Nuber, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 98 (1986) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 907; H. Köpf, B. Block, M. Schmidt, *Chem. Ber.* 101 (1968) 272; C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3947.
- [3] O. Scheidsteger, G. Huttner, K. Dehnicke, J. Pebler, *Angew. Chem.* 97 (1985) 434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 428.
- [4] M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 374.
- [5] W. A. Herrmann, C. Hecht, E. Herdtweck, H. Kneuper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 132.
- [6] R. Faggiani, R. J. Gillespie, C. Campana, J. W. Kolis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 485.
- [7] 1: $P_2(2,2)$, $a = 18.233(14)$, $b = 15.341(9)$, $c = 13.473(8)$ Å, $V = 3768.6$ Å 3 , $Z = 4$. Philips-PW1100-Diffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$, 2071 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, $R = 0.068$. Wichtige Bindungsängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Te1-Te2 2.665(2), Ni-Te1 2.566(3), Ni-Te2 2.574(3), Ni-P1 2.181(6), Ni-P2 2.307(7), Ni-P3 2.188(6); Te1-Ni-Te2 62.5(1), P1-Ni-P2 92.1(2), P1-Ni-P3 95.5(2), P2-Ni-P3 95.6(2). – 2: P_1 , $a = 11.088(8)$, $b = 8.579(7)$, $c = 9.186(7)$ Å, $\alpha = 90.40(5)$, $\beta = 112.80(6)$, $\gamma = 94.25(5)$ $^\circ$, $V = 802.7$ Å 3 , $Z = 1$. Philips-PW1100-Diffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$, 2276 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, $R = 0.045$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturer untersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52479, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] *Interatomic Distances, Supplement*. Chem. Soc., Specialist Publication No. 18, London 1965.

Metallinduzierte Cyclotrimerisierung eines λ^3 -Phosphaalkins: Bildung eines Molybdän-komplexierten 1,3,5-Triphosphabenzols**

Von Andrew R. Barron und Alan H. Cowley*

Obwohl Phosphaalkine $\text{RC}\equiv\text{P}$ bezüglich der Valenzelektronen Nitril-Analoga sind, ähneln ihr Reaktionsverhalten eher dem von Alkinen. Phosphaalkine sind daher potentiell hervorragende Bausteine für die Synthese phosphorhaltiger Heterocyclen. In der Tat gelang kürzlich ihre Dimerisierung zu 1,3-Diphosphacylobutadien-Komplexen^[1]. Das bisher einzige 1,3,5-Triphosphabenzol-Derivat ist 1, das zwei λ^5 -Phosphoratome hat^[2]. Da die Cyclotri-



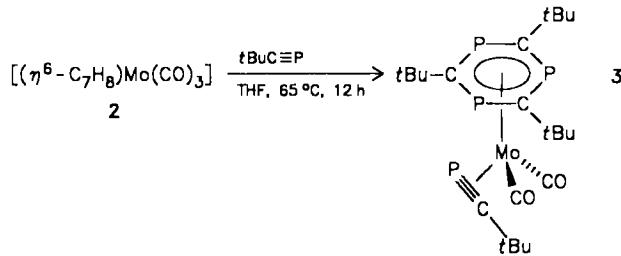
merisierung von Alkinen an Übergangsmetallzentren wohl dokumentiert ist^[3-4], untersuchten wir die entsprechende Reaktion von Phosphaalkinen. Im folgenden berichten wir über das erste Beispiel eines koordinierten 1,3,5-Triphosphabenzol-Derivats***. Der Cycloheptatrienmolybdän-

[*] Prof. Dr. A. H. Cowley, Dr. A. R. Barron
Department of Chemistry, The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) und der Robert A. Welch Foundation gefördert.

[***] Anmerkung der Redaktion: Über eine verwandte Cyclotrimerisierung, bei der ein Valenzisomer eines 1,3,5-Triphosphabenzol-Derivats in der Koordinationssphäre von Vanadium entsteht, wird in der direkt folgenden Zuschrift berichtet: R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 9.

Komplex **2^[5]** reagiert mit $t\text{BuC}\equiv\text{P}^{[6]}$ zu dem orangen, mikrokristallinen Mo-Komplex **3**, dessen Röntgenstrukturuntersuchung nicht möglich war.



Die Zusammensetzung $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{MoO}_2\text{P}_4$ von **3** wurde durch hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt (M^+ : ber. 554.0721, gef. 554.0712, relative Intensität: 23%). Ein mit geringerer Auflösung registriertes Massenspektrum zeigt Peaks bei m/z 498 (20%), 497 (19%) und 454 (7%), die dem Verlust zweier CO- und einer $t\text{Bu}$ -Gruppe bzw. einer $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ -Einheit entsprechen^[7]. Der niedrigste m/z -Peak mit nennenswerter Intensität (12%) röhrt von dem Ion $[\text{Mo}(t\text{BuCP})_3]^+$ her. Das IR-Spektrum von **3** enthält zwei Banden im Carbonylbereich (1950 und 1890 cm^{-1}), die der symmetrischen bzw. asymmetrischen CO-Streckschwingung zuzuordnen sind. Anhand dieser Daten lässt sich ein Intercarbonylwinkel von $89 + 3^\circ$ berechnen^[8], d. h. die CO-Liganden sind *cis*-ständig.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **3** (300 MHz, C_6D_6 , ext. TMS) zeigt zwei Singulets bei $\delta = 1.46$ und 1.30 (Intensitätsverhältnis 3:1). Im $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ -Spektrum (32.2 MHz, C_6D_6 , ext. 85% H_3PO_4) treten gleichfalls nur zwei Singulets im Intensitätsverhältnis 3:1 auf: $\delta = +25.2$ und -228.2 . Die Resonanz bei hohem Magnetfeld liegt in einem Bereich, in dem bereits früher ^{31}P -NMR-Signale von an Mo η^2 -gebundenen $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ -Einheiten gefunden wurden^[9]. Die chemische Verschiebung für nicht koordinierte Phosphabenzol-Derivate liegt bei $\delta = 150-300$ ^[2, 10]; obwohl bisher keine Vergleichswerte existieren, ist eine chemische Verschiebung von $\delta = 25.2$ für ein η^6 -koordiniertes Triphosphabenzol plausibel.

Arbeitsvorschrift

3: Zu einer Lösung von 0.476 g (1.75 mmol) **2** in 60 mL THF werden 1.05 g (10.5 mmol) $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ gegeben. Die Mischung wird 12 h refluxiert. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Cyclopentan (2 × 50 mL) extrahiert. Durch Einengen und Kühlen (-20°C) wird ein oranger Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.57 g (59%), $F_p = 83^\circ\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 4. Mai 1987 [Z 2225]

- [1] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 644; P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737.
- [2] E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann, H. Riffel, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1002.
- [3] G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley, London 1980, S. 165.
- [4] Die formale Cyclotrimerisierung von P_2 gelang ebenfalls: O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 97 (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 351.
- [5] E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1958, 4559.
- [6] G. Becker, G. Gressner, U. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16; G. Becker, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 430 (1974) 66.
- [7] Die Isotopenverteilungsmuster aller Fragment-Ionen wurden computersimuliert.
- [8] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 1094f; *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, London 1980, S. 1074.
- [9] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) C41.
- [10] K. Dimroth in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon, Oxford 1984, S. 506.