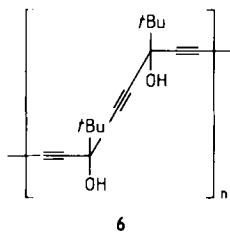


sches Dimer liefert; die selektive Bildung von **3b** zeigt, daß **1b** sein Enantiomer **1c** genau „erkennt“ und selektiv mit diesem, nicht aber mit einem anderen Molekül **1b** kuppelt. Dagegen ist das einzige isolierbare Produkt der oxidativen Kupplung von **1b** das optisch aktive Polymer **6** als



farbloes Pulver [Ausbeute 75%,  $F_p > 300^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D = -191$  ( $c=0.2$ , THF)]; dieses Polymer ( $M_n = 16\,700$ ,  $M_w = 35\,300$ ,  $M_w/M_n = 2.12$ ,  $M_z/M_n = 3.74$ ) besteht aus etwa einhundert Monomereinheiten. Der hohe  $[\alpha]_D$ -Wert von **6** ist wahrscheinlich nicht auf die asymmetrischen Kohlenstoffatome, sondern auf eine Helixstruktur zurückzuführen: Hohe  $[\alpha]_D$ -Werte von optisch aktiven Polymeren wie induziert asymmetrischem Polymethacrylat sind der Helicität zugeschrieben worden<sup>[6,7]</sup>.

Daß sich Polymere mit regelmäßiger Struktur (z. B. Helix) nur aus optisch aktivem Monomer, nicht jedoch aus racemischem bilden, ist im Hinblick auf die Bildung helicaler Polypeptide aus optisch aktiven Aminosäuren interessant.

Eingegangen am 8. Februar,  
veränderte Fassung am 16. März 1988 [Z 2609]

- [1] M. Okada, H. Sumitomo, M. Atsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2101.
- [2] R. D. Dillard, D. E. Pavey, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 749.
- [3] F. Toda, K. Tanaka, H. Ueda, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 4669.
- [4] F. Toda, K. Tanaka, H. Ueda, T. Ōshima, *Isr. J. Chem.* **25** (1985) 338.
- [5] G. Eglington, A. R. Galbraith, *J. Chem. Soc.* **1959**, 889.
- [6] Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4763.
- [7] D. J. Cram, D. Y. Sogah, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 8301.

### Bildung eines Diposphatricyclo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentans durch Phosphaalkin-Dimerisierung und Kohlenmonoxid-Insertion\*\*

Von Andrew R. Barron, Alan H. Cowley\*, Stephen W. Hall und Christine M. Nunn

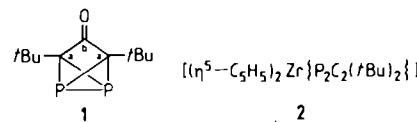
Im Prinzip eröffnet die Oligomerisierung von Phosphaalkinen einen vorzüglichen Syntheseweg zu neuen, fas-

\* Prof. Dr. A. H. Cowley, Dr. A. R. Barron, S. W. Hall,  
Dr. C. M. Nunn  
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.

zinierenden Heterocyclen. Tatsächlich gelangen die Dimerisierung<sup>[1]</sup> und die Trimerisierung<sup>[2]</sup> von Phosphaalkinen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallkomplexen; allerdings blieb das Oligomer in allen Fällen an das Übergangsmetall gebunden. Wir berichten hier über die Gewinnung eines *nicht* komplexgebundenen Heterocyclus aus einem Phosphaalkin und einer Übergangsmetallverbindung. Überdies handelt es sich beim Produkt **1** um die erste Phosphorverbindung einer neuen Klasse.

Die Reaktion von  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$ <sup>[3]</sup> mit  $t\text{BuC}\equiv\text{P}^{[4]}$  in Hexan unter Rückfluß führt zu **1**, einem farblosen Feststoff mit der Zusammensetzung  $(t\text{BuCP})_2\text{CO}$ . Das Massenspektrum von **1** (70 eV, mittlere Auflösung) zeigt den Molekülpeak bei  $m/z$  228. Ein Fragmentpeak bei  $m/z$  200 entspricht der Abspaltung von CO; die folgenden Signale bei  $m/z$  185, 170, 155 und 143 kommen durch sukzessive Abspaltung dreier Methylgruppen bzw. einer *tert*-Butylgruppe zustande. Das  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) weist ein Singulett bei  $\delta = -346.6$  auf. Ein Signal bei solch niedriger Frequenz ist typisch für ein Phosphoratom in einer tetrahedranartigen Umgebung und kann mit dem von **P<sub>4</sub>** ( $\delta = -460$ )<sup>[5]</sup> oder von **2** ( $\delta = -247$ )<sup>[1c]</sup> verglichen werden.



Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS ext.) besteht aus einem Singulett bei  $\delta = 0.82$ . Das  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS ext.) weist drei Signale auf, die wie folgt zugeordnet werden können:  $\delta = 29.35$  (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 77.56 (t,  ${}^2J_{\text{PC}} = 37.7$  Hz,  $\text{Me}_3\text{C}$ ), 178.52 (t,  ${}^1J_{\text{PC}} = 15.1$  Hz,  $\text{C}_a$ ). Ein Signal des Ring-C-Atoms  $\text{C}_b$  ist im  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht zu finden; auf die Anwesenheit einer  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe in **1** kann jedoch aus der IR-Streckschwingungsfrequenz von  $1717 \text{ cm}^{-1}$  geschlossen werden. Die Struktur von **1** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abb. 1)<sup>[6]</sup>. Interessan-

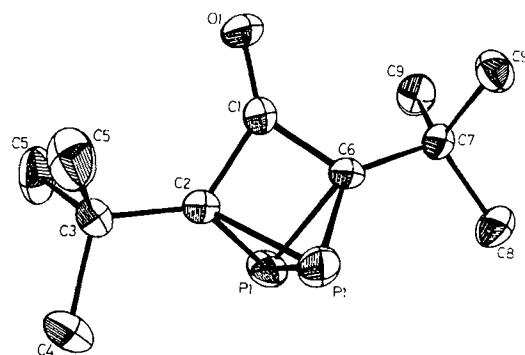
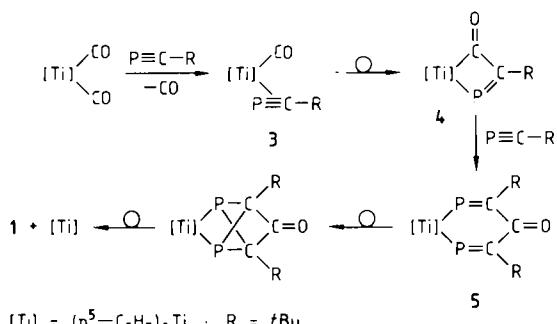


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]: P1-P2 2.118(3), P1-C2 1.897(8), P1-C6 1.895(7), C1-C6 1.514(13), C1-C2 1.511(12), C1-O1 1.200(11). Alle Moleküle liegen in einer Symmetrieebene senkrecht zur P-P-Bindung.

terweise ist der P-P-Abstand mit 2.118(3)  $\text{\AA}$  um 0.09  $\text{\AA}$  kürzer als der einer P-P-Einfachbindung; dies deutet auf einen geringen Mehrfachbindungsanteil hin. Der Komplex **2** hat ebenfalls einen kurzen P-P-Abstand von 2.146(1)  $\text{\AA}$ <sup>[1c]</sup>. Direkte Hinweise auf den Bildungsweg von **1** haben wir noch nicht; Schema 1 zeigt eine mögliche Reaktionsfolge.

Ein Beispiel für einen Angriff von CO auf das Kohlenstoffatom von koordiniertem  $t\text{BuC}\equiv\text{P}$  (entsprechend



Schema 1.

3-4) beschreiben Nixon et al.<sup>[7]</sup>. Der gleichen Arbeitsgruppe gelang auch die Isolierung eines Rhodiumkomplexes mit einer  $P=CR-C(O)-CR=P$ -Einheit ( $R = \text{Adamantyl}$ ) (vgl. 5).

## *Arbeitsvorschrift*

Bei der Reaktion von 1.0 g (4.3 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$  [3] mit 1.0 g (10.0 mmol)  $t\text{BuC}\equiv\text{P}$  [4] in Hexan bei 25°C entsteht zunächst ein leuchtend gelber Feststoff. Nach mehrstündigem Rückflußerhitzen schlägt die Farbe der Reaktionslösung nach orange um. Der Filtrationsrückstand dieser Lösung, ein orangefarbener Feststoff, enthält keinen Phosphor. Durch Ein dampfen des Filtrats im Vakuum und anschließende Sublimation des Rückstands bei 35°C und  $10^{-3}$  Torr erhält man 0.625 g 1 als farblosen Feststoff (2.74 mmol, 63% Ausbeute).

Eingegangen am 9. Februar 1988 [Z 2611]

### CAS-Registry-Nummern:

1: 114491-61-1 / [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti(CO)<sub>2</sub>]: 12129-51-0 / tBuC≡P: 78129-68-7.

- [1] a) P. Binger, R. Milczarek, R. Myntott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 644; b) P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737; c) P. Binger, B. Biedenback, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 764; d) P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 658.

[2] A. R. Barron, A. H. Cowley, *Angew. Chem.* 99 (1987) 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 906; 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) 908.

[3] D. J. Sikora, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.* 25 (1986) 317.

[4] G. Becker, G. Gressner, U. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16; G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 430 (1974) 66.

[5] M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark, J. R. Van Wa-  
zer, *Top. Phosphorus Chem.* 5 (1967) 45.

[6] 1: orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62),  $Z=4$ ,  $a=8.201(2)$ ,  $b=10.066(4)$ ,  $c=15.761(3)$  Å,  $V=1301.1$  Å $^3$ ;  $\rho_{\text{ber}}=1.165$  g cm $^{-3}$ ,  $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$  ( $\text{Mo}_\text{K}\alpha$ ,  $\lambda=0.71069$  Å,  $\mu=2.98$  cm $^{-1}$ ). 1751 unabhängige Reflexe. 823 Reflexe  $|I| > 3.0\sigma(I)$  wurden zur Lösung (direkte Methoden) und zur Verfeinerung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate, Vollma-  
trix) der Struktur benutzt;  $R(F)=0.0658$  (0.0859). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52980, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] S. I. Al-Resayes, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 928.

# Bildung eines Phosphadistannacyclobutens durch Addition eines Distannens an ein Phosphaalkin\*\*

Von Alan H. Cowley\*, Stephen W. Hall,  
Christine M. Nunn und John M. Power

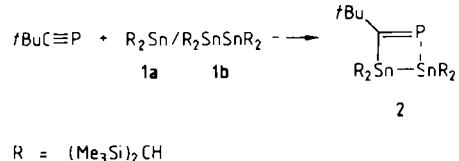
Carbene<sup>[1]</sup> und Silylene<sup>[2]</sup> addieren sich an Phosphaalkine  $\text{RC}\equiv\text{P}$  unter Bildung dreigliedriger Ringe, die  $\text{PC}$ -

[\*] Prof. Dr. A. H. Cowley, S. W. Hall, Dr. C. M. Nunn, Dr. J. M. Power  
 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.

Doppelbindungen enthalten. Wir fanden nun, daß mit analogen Zinnverbindungen andere Reaktionswege beschritten werden.

Das Stannylyiden  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}$  liegt im Festkörper als Dimer **1b** vor<sup>[3]</sup>; in Lösung existiert nach neuesten Erkenntnissen jedoch ein dynamisches Gleichgewicht mit dem Monomer **1a**<sup>[4]</sup>.  $t\text{BuC}\equiv\text{P}^{[5]}$  reagiert mit dieser Monomer/Dimer-Mischung zu **2**, dem ersten Phosphadistannacyclobuten.



Die chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **2**<sup>[6]</sup> liegt im Erwartungsbereich für eine P=C-Einheit<sup>[7]</sup>. Zwei Sätze von  $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ -Satelliten im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sowie zwei getrennte  $^{119}\text{Sn}$ -Signale beweisen darüber hinaus die Anwesenheit von zwei Zinnatomen. Die große Sn/Sn-Kopplungskonstante von 892.2 Hz ist in Einklang mit einer Zinn-Zinn-Bindung. Das Auftreten von vier Me<sub>3</sub>Si-Signalen im  $^1\text{H}$ - und im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann auf zwei nicht äquivalente Zinnatome sowie auf die Tatsache zurückgeführt werden, daß jede der (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH-Gruppen diastereotop ist.

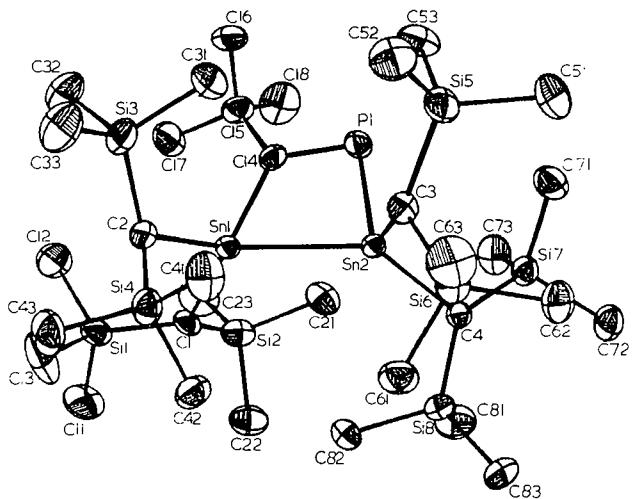


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Molekül 1: Sn1-Sn2 2.878(1), Sn1-C14 2.203(13), Sn2-P1 2.544(4), P1-C14 1.712(15); Sn2-Sn1-C14 76.1(4), Sn1-Sn2-P1 74.78(9), Sn2-P1-C14 94.5(4), Sn1-C14-P1 114.5(6).

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die angenommene Struktur<sup>[8]</sup>. Jede asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle. Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen ist der Sn<sub>2</sub>PC-Ring planar; die Winkelsumme am Ring-C-Atom beträgt 359.5° (Mittelwert). Im Gegensatz zum freien Distannen **1b**, das in *trans*-Konformation vorliegt<sup>[3]</sup>, weist die R<sub>2</sub>SnSnR<sub>2</sub>-Einheit in **2** eine *cis*-Konformation auf. Wie zu erwarten ist der SnSn-Abstand in **2** mit 2.886(1) Å (Mittelwert) etwas länger als in **1b** (2.768(1) Å), jedoch etwa ebenso lang wie im Distannen R<sub>2</sub>(Cl)SnSn(Cl)R<sub>2</sub> (2.844(1) Å)<sup>[9]</sup>. Der PC-Abstand entspricht mit 1.697(15) Å (Mittelwert) etwa einer Bindungsordnung von zwei<sup>[7]</sup>.