

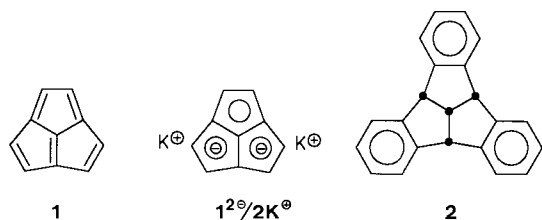
- [1] Nichtracemisch wird im Sinne von „nicht 1/1-racemisch“ benutzt.
 [2] C. Coors, *Dissertation*, Universität Marburg 1988.
 [3] a) K. C. Cundy, P. A. Crooks, *J. Chromatogr.* 281 (1983) 17; b) R. Charles, E. Gil-Av, *ibid.* 298 (1984) 516; c) A. Dobashi, Y. Motoyama, K. Kinoshita, S. Hara, N. Fukasaku, *Anal. Chem.* 59 (1987) 2209; d) W. L. Tsai, K. Hermann, E. Hug, B. Rohde, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 2238.
 [4] Das Assoziat, das durch Zusammenlagerung von zwei enantiomeren Molekülen (+/-) entsteht, wird als „heterochiral“, das von zwei homomeren (+/+ oder -/-) als „homochiral“ bezeichnet.
 [5] α ist ein Maß für die Selektivität und ist durch das Verhältnis k'_2/k'_1 definiert, wobei k'_1 der Kapazitätsfaktor des zuerst eluierten Peaks ist. Für k' gilt $(t_R - t_0)/t_0$; t_R = Retentionszeit, t_0 = Totzeit.
 [6] W. H. Pirkle, J. M. Finn, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2935.
 [7] Im linearen Bereich der Absorptionsisotherme sind die Retentionszeiten von der aufgegebenen Probenmenge unabhängig. Dieser Bereich wird auch als „lineare Kapazität“ bezeichnet; siehe L. R. Snyder: *Principles of Adsorption Chromatography*, M. Dekker, New York 1968, S. 75.

Auf dem Wege zu Tribenzoaceptentalen: Tribenzotriquinacen, Dihydrotribenzoaceptentalendiid und das Tribenzoaceptentalen-Radikalanion**

Von Dietmar Kuck*, Andreas Schuster, Björk Ohlhorst, Volker Sinnwell und Armin de Meijere*

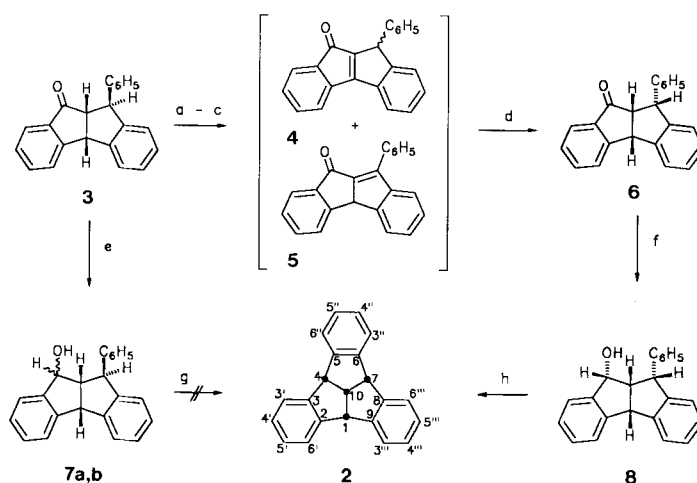
Professor Kurt Heyns zum 80. Geburtstag gewidmet

Cyclisch konjugierte, nichtaromatische Kohlenwasserstoffe, die aufgrund ungünstiger Elektronenkonfiguration und/oder ungünstiger HOMO-Energien instabil und daher hochreaktiv sind, können durch Benzoanellierung an Stabilität gewinnen. Um diese Möglichkeit auch für Aceptentalen 1, von dem bisher nur das Dianion 1^{2-} bekannt ist^[1], ausschöpfen zu können, haben wir Tribenzotriquinacen (Tetrahydrotribenzoaceptentalen) 2 synthetisiert und seine Deprotonierung-Dehydrierung in Lösung sowie in der Gasphase untersucht.



Tribenzotriquinacene mit Substituenten am zentralen C-Atom sind durch doppelte Cyclodehydratisierung der entsprechend substituierten 2-Benzhydryl-1,3-indandiole zugänglich^[2]. Der unsubstituierte Kohlenwasserstoff 2 wird auf diesem Wege jedoch nur in äußerst geringer Ausbeute erhalten. Ausgehend von Zimtsäure synthetisierten Baker et al.^[3] in drei Stufen das Diquinan-Keton 3 und daraus durch Bromierung/Dehydrobromierung in mäßiger Ausbeute auch das Enon 4. Bei unseren Bemühungen zur Synthese von 2 und höher benzoanellierten Centropolyquinanen^[4] wurden

das Keton 3 und die davon abgeleiteten Alkohole 7a, b^[3] aufgrund ihrer Massenspektren als 8-*exo*-Phenyl-Stereoisomere erkannt^[5]; somit konnte die auch von Baker et al.^[3] bereits erwogene Cyclodehydratisierung $7 \rightarrow 2$ aus sterischen Gründen nicht gelingen. Auf dem präparativen Umweg über Phenylsulfonylierung von 3, Oxidation und thermische Eliminierung des Phenylsulfinylderivats^[6,7] ist das Enon 4 im Gemisch mit dem Isomer 5^[8] in größeren Mengen zugänglich (Gesamtausbeute 25%, Schema 1); 4 und 5 lassen sich anschließend mit Palladium/Aktivkohle in Dioxan mit hoher Selektivität zum isomeren Diquinan-Keton 6 rehydrieren. Nach Reduktion zum Alkohol 8 mit *endo*-ständiger Phenylgruppe gelingt die Cyclodehydratisierung zum Tricyclus 2 erwartungsgemäß leicht. 2 kristallisiert aus heißem Xylol in schwerlöslichen, farblosen, langen und harten Nadeln mit außerordentlich hohem Schmelzpunkt (390 °C). Die Identität von 2 ist anhand seiner analytischen^[9] und spektroskopischen Daten^[10] gesichert.



Schema 1. a) $\text{LiN}(\text{Pr})_2/\text{THF}$, $-40^\circ\text{C} \rightarrow 0^\circ\text{C}$, $(\text{PhS})_2/\text{THF}$, Raumtemperatur (RT), 1 h (76%); b) *m*-Chlorperoxybenzoesäure/ CH_2Cl_2 , $-30^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, dann 10 h (91%); c) Δ/Toluol , 110°C , 4 d (36%); d) H_2/Pd , C/Dioxan, RT (71% [9]); e) $\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}$ [3] oder $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3/\text{PrOH}/\text{Toluol}$ [3]; f) $\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}$, 3 h, 36°C (95%); g) $\text{CuSO}_4/\text{Xylol}$ [3]; h) $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Xylol}$, 135°C , 4 h (58%). – Die Numerierung in 2 ist unsystematisch; die Zahlen 1–10 gelten für Triquinacen.

Bei der Behandlung einer Suspension von 2 in *n*-Hexan mit *n*-Butyllithium und Kalium-*tert*-amylalkoholat im Molverhältnis 1:4.7:2.5 färbte sich die Mischung innerhalb von 30 min karminrot. Nach 24 h bei Raumtemperatur und weiteren 48 h Erhitzen unter Rückfluß wurde unter Argon filtriert; der rotbraune Feststoff wurde viermal mit *n*-Hexan sowie einmal mit Diethylether gewaschen und bei $40^\circ\text{C}/0.1$ Torr getrocknet. Der pyrophore Feststoff enthielt außer Dikalium-dihydrotribenzoaceptentalendiid ($9^{2-}/2\text{K}^+$)^[11] noch Lithium und Kalium als Hydrid und *tert*-Amylalkoholat sowie eventuell Butyllithium. Trotz der Verunreinigungen ließ sich 9^{2-} in $[\text{D}_{10}]$ Dimethoxyethan NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisieren (Tabelle 1). Überraschend ist vor allem die Lage des Signals des zentralen C-Atoms (C-10) bei extrem tiefem Feld ($\delta = 173.17$), die aufgrund der unveränderten Halbwertsbreite ($\nu_{1/2} = 5.5$ Hz) dieser Linie im breitbandig und „gated“ entkoppelten ^{13}C -Spektrum gesichert ist. Diese ^{13}C -chemische Verschiebung und diejenige der peripheren Aceptentalen-C-Atome (C-2, 3, 5, 6, 8, 9) deuten darauf hin, daß bei 9^{2-} eine andere als die angegebene Grenzstruktur mit Y-artiger Delokalisierung^[12] der negativen Ladungen noch weniger zum Resonanzhybrid beiträgt als bei 1^{2-} .

[*] Dr. D. Kuck, Dipl.-Chem. A. Schuster
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. B. Ohlhorst, Dr. V. Sinnwell
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

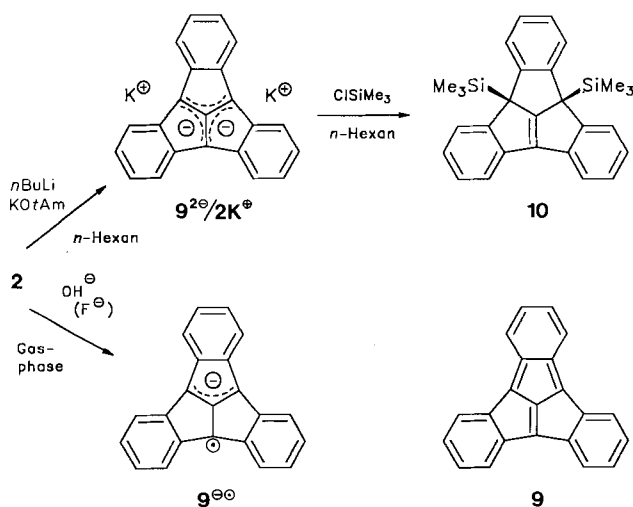
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Firmen Chemetal GmbH, Hoechst AG, BASF AG und Hüls AG (Sachspenden) gefördert. B. O. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktoranden-Stipendium.

Tabelle 1. Charakteristische NMR-Daten des Dikaliumdihydrotribenzoacepentals $9^{2-}/2K^+$ und seines Abfangproduktes **10**. Numerierung siehe **2** in Schema 1. Die Kreuzpeaks magnetisch äquivalenter Atome sind nicht gesondert aufgeführt.

9^{2-} : 1H -NMR (400 MHz, $[D_{10}]DME$, 293 K): $\delta = 6.69$ (AA'BB', $^3J = 5.57$ Hz, 6H, 4',5',4'',5'',5''',5''',H), 7.74 (AA'BB', $^3J = 5.57$ Hz, 6H, 3',6',3'',6'',3''',6''',H). – ^{13}C -NMR (100.62 MHz, $[D_{10}]DME$, 273 K, „gated“): $\delta = 99.86$ (s, $\nu_{1/2} = 9$ Hz, C-1,4,7), 113.95 (d, C-4',5',4'',5'',4''',5''', $^1J_{CH} = 146$ Hz), 119.59 (d, C-3',6',3'',6'',3''',6''', $^1J_{CH} = 146$ Hz), 137.77 (s, C-2,3,5,6,8,9), 173.17 (s, $\nu_{1/2} = 5.5$ Hz, C-10). – Im H,C-COLOC-Spektrum [13] (SF(2) = 100.62 MHz, SF(1) = 400.14 MHz) wurden folgende Kreuzpeaks gefunden: C-1/3',6'-H, C-2/3',5',6'-H, C-3/4',5'-H, C-4/3',6'-H

10: 1H -NMR (400 MHz, $[D_8]THF$, 297 K): $\delta = 0.22$ (s, 18H, $Si(CH_3)_3$), 7.10 (AA'BB', $^3J = 5.8$ Hz, 2H, 4',5'',H), 7.14 (dt, $^3J = 7.6$, $^4J = 1.1$ Hz, 2H, 3',6''',H); 7.27 (dt, $^3J = 7.6$, $^4J = 1.1$ Hz, 2H, 5',4''',H); 7.42 (AA'BB', $^3J = 5.8$ Hz, 2H, 3',6'',H), 7.69 (dd, $^3J = 7.4$ Hz, 2H, 6',3''',H), 7.72 (dd, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, 4',5''',H). Die Zuordnung der Protonen erfolgte über ein H,H-COSY-Spektrum. – ^{13}C -NMR (100.62 MHz, $[D_8]THF$, 297 K): $\delta = 0.49$ (–, $Si(CH_3)_3$), 61.60 (0, C-4,7), 121.60 (–, C-3',6'''), 124.50 (–, C-4',5'''), 125.88 (–, C-6',3'''), 125.91 (–, C-3'',6''), 128.86 (–, C-4'',5''), 127.10 (–, C-5',4'''), 143.66 (0, C-2,9), 148.76 (0, C-5,6), 156.46 (0, C-1), 159.4 (0, C-3,8), 182.32 (0, C-10). Die Zuordnung erfolgte über ein DEPT-Spektrum mit 135° -Puls (+ = positives Signal für CH_2 ; – = negatives Signal für CH, CH_3 ; 0 = kein Signal für quart. C) und eine C-H-Korrelation. – Im H,C-COLOC-Spektrum [13] (SF2 = 100.62 MHz, SF1 = 400.14 MHz) wurden folgende Kreuzpeaks gefunden: C-1/6'-H, C-2/3',5',6'-H, C-3/3',4',6'-H, C-4/ CH_3 ,3',6'-H, C-5/5',6'-H

Der chemische Beweis für die Konstitution von 9^{2-} gelang wie bei 1^{2-} [1] durch Abfangen mit Chlortrimethylsilan in *n*-Hexan. Das mit 97 % Ausbeute (bez. auf **2**) isolierte Bis(trimethylsilyl)dihydrotribenzoacepentalen **10** (farblose Kristalle, $F_p = 191^\circ C$ (Zers.), spektroskopische Daten siehe Tabelle 1) ließ sich weitaus besser reinigen als die entsprechende Stammverbindung, und auch $9^{2-}/2K^+$ ist deutlich stabiler als $1^{2-}/2K^+$. Für eine besondere Stabilisierung von 9^{2-} spricht auch, daß es sich unter den gleichen Bedingungen wie aus **2** sogar aus 10-Methyltribenzotriquinacen [2] unter formaler Abspaltung von Methan bildet.



Auch in der Gasphase unter den Bedingungen der negativen chemischen Ionisation (NCI) [14] läßt sich **2** leicht zum Monoanion $[2-H]^\ominus$ deprotonieren [15]. Bei geringerem Reaktantgasdruck, also höherer mittlerer Anregung der $[2-H]^\ominus$ -Ionen, beobachtet man aber auch eine kräftige Bildung von $[2-2H]^\ominus$ - und $[2-4H]^\ominus$ -Ionen ($\approx 9^{2-}$) durch Eliminierung oder Abstraktion von bis zu drei weiteren Wasserstoffatomen (siehe Abb. 1). Entsprechend überwiegt im NCI-Spektrum von 10-Methyltribenzotriquinacen [2] bei niedrigem Reaktantgasdruck der $[M-2H-CH_4]^\ominus$ -Peak. Offenbar ist also auch das (unsolvatisierte!) Radikalanion 9^{2-} von Tribenzoacepentalen **9** bemerkenswert stabil – im

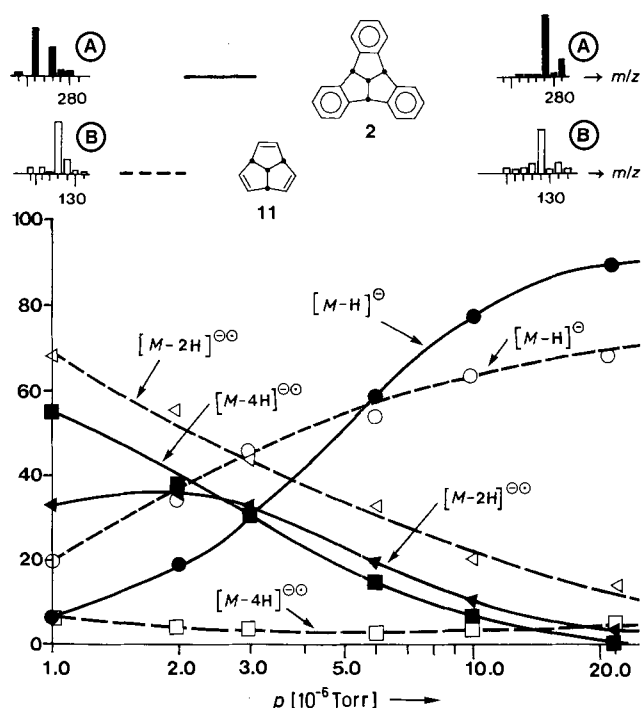


Abb. 1. Relative Ionenhäufigkeiten in den NCI(N_2O/CH_4)-Massenspektren [15] von Triquinacen **11** (---) und Tribenzotriquinacen **2** (—) in Abhängigkeit vom (nominellen) Reaktantgasdruck. (Die Werte sind ^{13}C -korrigiert und auf $\Sigma[C_{22}H_8]^\ominus$ bzw. $\Sigma[C_{10}H_6]^\ominus$ normiert.) (A) und (B): Ausschnitte im Bereich $[M-nH]^\ominus$ der NCI-MS von **2** ($M = 280$) bzw. **11** ($M = 130$).

deutlichen Unterschied zu **1**: Unter identischen Bedingungen wird Triquinacen **11** zwar auch zum Monoanion $[11-H]^\ominus$ deprotoniert, bildet bei niedrigerem Reaktantgasdruck aber lediglich mehr $[11-2H]^\ominus$ und nur sehr wenig $[11-4H]^\ominus$ ($\approx 1^{2-}$, siehe Abb. 1). Demnach muß auch das neutrale Tribenzoacepentalen **9** wesentlich stabiler sein als das Stammsystem **1** und könnte vielleicht sogar in Substanz nachgewiesen werden.

Eingegangen am 24. November 1988 [Z 3065]

- [1] T. Lendvai, T. Friedl, H. Butenschön, T. Clark, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 98 (1986) 734; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 719.
- [2] D. Kuck, *Angew. Chem.* 96 (1984) 515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 508.
- [3] W. Baker, J. F. W. McOmie, S. D. Parfitt, D. A. M. Watkins, *J. Chem. Soc.* 1957, 4026.
- [4] D. Kuck, A. Schuster, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1192, zit. Lit.
- [5] D. Kuck, *Adv. Mass. Spectrom.* 1986, 773.
- [6] a) B. M. Trost, T. N. Salzmänn, K. Hiroi, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4887; b) B. M. Trost, *Chem. Rev.* 78 (1978) 363.
- [7] a) H. J. Reich, J. M. Renga, I. L. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5434; b) H. J. Reich, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 22.
- [8] Auch auf dem von Baker et al. [3] beschriebenen Weg entsteht **4** im Gemisch mit **5**; D. Kuck, E. Neumann, unveröffentlicht.
- [9] Alle neuen Verbindungen mit Ausnahme von **6** und $9^{2-}/2K^+$, die als Rohprodukte eingesetzt wurden, ergaben befriedigende Elementaranalysen.
- [10] Spektroskopische Daten von **2**: 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 4.49$ (q, $^3J = 9.7$ Hz, 1H), 4.97 (d, $^3J = 9.7$ Hz, 3H), 7.18, 7.46 (AA'BB', 12H). – ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 51.2$ (d), 56.0 (d), 124.3 (d), 127.4 (d), 145.9 (s). – MS (EI, 70 eV): m/z 280 (M^+ , 100%), 279 (32), 278 (13), 277 (12), 276 (16), 203 (23), 202 (22). – IR (KBr) $[cm^{-1}]$: $\tilde{\nu} = 3070$ (w), 3020 (w), 2980 (w), 2900 (w), 1482 (m), 1476 (m), 1458 (m), 754 (s), 746 (s), 713 (m), 575 (s). – UV ($n-C_7H_{16}$, $c = 8 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}) $[nm]$: $\lambda_{max}(e) = 276.5$ (4850), 269 (3840), 263 (2350).
- [11] Nach allen experimentellen Erfahrungen dürfte das Dikaliumsalz $9^{2-}/2K^+$ vorliegen; vgl. D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, J. L. Courtneidge, A. G. Davies, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) C1.
- [12] Vgl. H. Butenschön, A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1658.

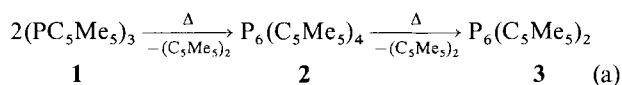
- [13] Vgl. H. Kessler, C. Griesinger, J. Zarbock, H. R. Loosli, *J. Magn. Res.* 57 (1984) 331.
- [14] a) H. Budzikiewicz, *Angew. Chem.* 93 (1981) 635; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 624; b) A. G. Harrison: *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, CRC Press, Boca Raton 1983; c) H. Budzikiewicz, *Mass Spectrom. Rev.* 5 (1986) 345.
- [15] Meßbedingungen: Massenspektrometer ZAB-2F (Vacuum Generators), Reaktantgase CF_4 bzw. $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ (1:1), Reaktant-Ionen F^\ominus bzw. OH^\ominus , Beschleunigungsspannung 5,6 kV, Elektronenenergie 100 eV, Emission 500 μA ; Quelledruck siehe Abb. 1, Quellentemperatur 190°C. Die vergleichenden Messungen (Abb. 1) wurden unter Simultaneinlaß von **2** und **11** (Schubstange 110°C bzw. Batcheinslaßsystem 150°C) durchgeführt.

$P_6(C_5Me_5)_2$, ein tricyclisches Polyphosphan

Von *Peter Jutzi**, *Rainer Kroos*, *Achim Müller*
und *Michael Penk*

Detaillierte Kenntnisse über cyclische Polyphosphate verdanken wir in der Hauptsache den umfangreichen Untersuchungen der Arbeitsgruppe von *M. Baudler*^[1]. Die Strukturvielfalt dieser Verbindungsklasse ist faszinierend und wird nur von derjenigen der cyclischen Kohlenwasserstoffe übertroffen. Wir berichten hier über einen präparativ einfachen Zugang zu einem Tricyclohexaphosphan, das einem bisher unbekannten Strukturtyp angehört.

Bei mehrstündigem Erhitzen von Tris(pentamethylcyclopentadienyl)cyclotriphosphan **1** [2] in siedendem Benzol wird nahezu quantitativ 2,3,4,6-Tetrakis(pentamethylcyclopentadienyl)bicyclo[3.1.0]hexaphosphan **2** gebildet [Gl. (a)], das aus *n*-Hexan in Form gelber, nur wenig luftempfindlicher Nadeln kristallisiert (Fp = 98 °C (Zers.), geschlossenes Rohr). Die Struktur von **2** ergibt sich aus einer Analyse des zweidimensionalen ³¹P-³¹P-shift-korrelierten NMR-Spektrums (COSY-Typ) sowie aus einer Röntgenstrukturanalyse [3]. Sie ähnelt derjenigen von P₆/Bu₄ [4], der bisher einzigen Verbindung mit dieser Struktur.



Eine Thermolyse von **2** in siedendem Xylol führt in 46% Ausbeute zu 3,4-Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-tricyclo[3.1.0.0.2⁶]hexaphosphan **3** [Gl. (a)], das aus *n*-Hexan in Form hellgelber, wenig luftempfindlicher Rauten erhalten wird (Fp = 183 °C (Zers.), geschlossenes Rohr)^[5]. **3** löst sich wie **2** sehr gut in aromatischen Kohlenwasserstoffen und in THF, jedoch weniger gut in *n*-Hexan. Die Struktur wurde wiederum durch NMR-Spektroskopie und durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt.

Das 121 MHz- ^{31}P -NMR-Spektrum von **3** zeigt drei jeweils spiegelsymmetrische Signalgruppen bei $\delta = 105$, 70 und -237 (Intensitäten 1:1:1). Das Hochfeldsignal ist ein Triplett, das Signal bei $\delta = 70$ das eines AA'BB'-Systems und das bei $\delta = 105$ ein komplexes Multiplett^[6]. Die extreme Hochfeldverschiebung einer Signalgruppe sowie die hohe Symmetrie des Spektrums weisen auf den Strukturtyp Tricyclo[3.1.0.0.2⁶]hexaphosphan für **3** hin. Die Verknüpfung der Phosphoratomate ergibt sich aus der Analyse des zweidimensionalen ^{31}P - ^{31}P -shift-korrelierten NMR-Spektrums (COSY-Typ). Aufgrund der asymmetrischen Umgebung der

beiden organosubstituierten Phosphoratome in **3** erwartet man, daß die sp^2 -Kohlenstoffatome und die an sie gebundenen Methylgruppen der prochiralen Pentamethylcyclopentadienylringe magnetisch nicht äquivalent und diastereotop sind. Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man entsprechend vier Signale für die sp^2 -Kohlenstoffatome. Im Massenspektrum von **3** treten neben dem Peak des Moleküls M^{\oplus} die Peaks der Bruchstücke $M^{\oplus} - C_5Me_5$ und $C_5Me_5^{\oplus}$ auf.

Die Röntgenstrukturanalyse^[7] von **3** beweist die anhand der spektroskopischen Daten getroffene Strukturaussage (Abb. 1). Die P₂-Brücke erzwingt eine für Phosphor-Verbindungen mit dem Bicyclo[1.1.0]tetraphosphan(„Butterfly“-)Strukturelement neuartige *endo-endo*-Substitution. Diese wirkt sich erheblich auf die ³¹P-NMR-Signale der peripheren Phosphoratome aus, die bei **3** mit $\delta = 105$ gegenüber denen anderer Phosphor-Butterfly-Verbindungen^[2,9] stark tieffeldverschoben sind.

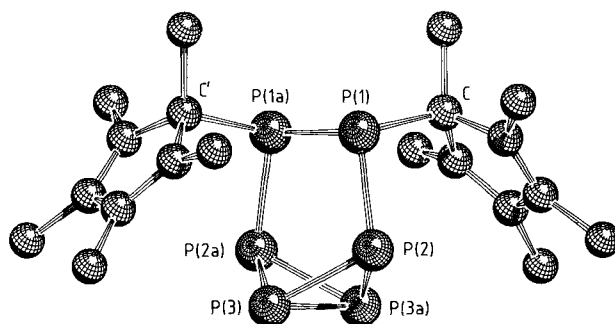


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall [8]. Einige wichtige Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°]: P(1)-P(1a) 2.160(2), P(1)-P(2) 2.184 (1), P(2)-P(3) 2.195(1), P(2)-P(3a) 2.191(1), P(3)-P(3a) 2.192(2), P(3)-P(3a)-P(2a) 59.9(1), P(3)-P(2a)-P(3a) 60.0(1), P(2a)-P(3)-P(3a) 60.1(1), P(1)-P(2)-P(2a) 107.3(1), P(1)-P(2)-P(3a) 103.8(1), P(1a)-P(1)-P(2) 103.6(1), P(2a)-P(3)-P(2) 94.2(1), P(2)-P(1)-C 101.6(1), P(1a)-P(1)-C 104.4(1); P(2)-P(1)-P(1a)-P(2a) 10.7, C-P(1)-P(1a)-C¹ 158.6.

Die Phosphor-Phosphor-Bindungen in **3** sind mit durchschnittlich 2.187 Å deutlich kürzer als in **2** (Durchschnitt 2.225 Å) oder P₄ (2.21 Å). Überraschenderweise ist die Bindung zwischen den beiden organosubstituierten Phosphor-Atomen mit 2.160 Å besonders kurz. Der Faltungswinkel zwischen den Phosphor-Dreiecksflächen beträgt 115.5° und ist damit etwa 10° größer als bei anderen strukturell charakterisierten Phosphor-Butterfly-Verbindungen^[9a, b, 10]. Der transanulare Phosphor-Phosphor-Abstand (P(2)-P(2a)) beträgt 3.212 Å. Man kann **3** sowohl als Phosphor-Analogon von 3,4-Dihydrobenzvalen als auch als ein durch eine P₂R₂-Einheit überbrücktes, an einer Kante geöffnetes P₄-Tetraeder beschreiben. Die weitgehende Luftstabilität von **3** läßt sich auf die gute sterische Abschirmung des Phosphorgerüsts durch die Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zurückführen.

Die Synthesen von **2** und **3** aus **1** sind weitere Beispiele für die präparative Nutzung der labilen Phosphor-Kohlenstoff-Bindung in Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Phosphorverbindungen^[9c, 11]. Es ist offensichtlich, daß die neuen Cyclopolyphosphane **2** und **3** mit ihren funktionalisierten P_6R_x -Gerüsten ein vielversprechendes Synthesepotential haben^[11d].

Experimentelles

2: Eine Lösung von 3.40 g (6.82 mmol) **1** in 35 mL Benzol wird 20 h refluxiert. Man zieht von der klaren, orangefarbenen Reaktionslösung das Lösungsmittel im Vakuum ab, bis der zähflüssige Rückstand (ca. 3.5 g) Blasen wirft. Nach Zugabe von 7 mL *n*-Hexan erstarrt das tief orangefarbene Öl nach kurzer Zeit zu einem gelben Kristallbrei. Nach Entfernen der überstehenden Flüssigkeit

[*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. R. Kroos, Prof. Dr. A. Müller^[+],
Dipl.-Chem. M. Penk^[+]
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

[⁺] Röntgenstrukturanalyse