

- [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.

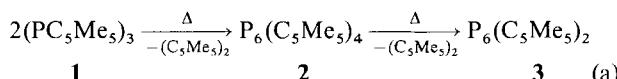
[15] Meßbedingungen: Massenspektrometer ZAB-2F (Vacuum Generators), Reaktantgase CF_4 bzw. $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ (1:1), Reaktant-Ionen F^\ominus bzw. OH^\ominus , Beschleunigungsspannung 5.6 kV, Elektronenergie 100 eV, Emission 500 μA ; Quellendruck siehe Abb. 1, Quellentemperatur 190 °C. Die vergleichenden Messungen (Abb. 1) wurden unter Simultaneinlaß von 2 und 11 (Schubstange 110 °C bzw. Batcheseinlaßsystem 150 °C) durchgeführt.

P₆(C₅Me₅)₂, ein tricyclisches Polyphosphoran

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

Detaillierte Kenntnisse über cyclische Polyphosphane 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)cyclotriphosphoran **1**^[2] in siedendem Benzol wird nahezu quantitativ 2,3,4,6-Tetrakis(pentamethylcyclopentadienyl)bicyclo[3.1.0]hexaphosphoran **2** gebildet [Gl. (a)], das aus *n*-Hexan in Form gelber, nur wenig lufotempfindlicher Nadeln kristallisiert (Fp = 98 °C (Zers.), geschlossenes Rohr). Die Struktur von **2** ergibt sich aus einer Analyse des zweidimensionalen ³¹P-³¹P-shift-korrierten 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 Xylool führt in 46% Ausbeute zu 3,4-Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexaphosphan **3** [Gl. (a)], das aus *n*-Hexan in Form hellgelber, wenig luftrömpflicher 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 Triplet, 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^{2,6}]hexaphosphan für **3** hin. Die Verknüpfung der Phosphoratome 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 Pentamethylcyclopentadienytringe 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 Molekülions 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]tetraphosphoran(, „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.

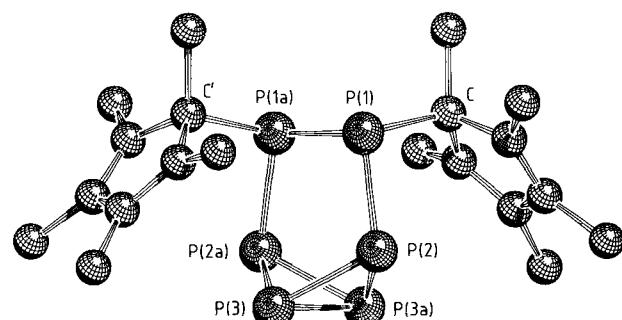


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall [8]. Einige wichtige Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°]: P(1)-P(1a) 2.160 (2), P(1)-P(2) 2.184 (1), P(2)-P(3) 2.195 (1), P(2)-P(3a) 2.191 (1), P(3)-P(3a) 2.192 (2); P(3)-P(3a)-P(2a) 59.9 (1), P(3)-P(2a)-P(3a) 60.0 (1), P(2a)-P(3)-P(3a) 60.1 (1),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

Die Phosphor-Phosphor-Bindungen in **3** sind mit durchschnittlich 2.187 Å deutlich kürzer als in **2** (Durchschnitt 2.225 Å) oder P_4 (2.21 Å). Überraschenderweise ist die Bindung zwischen den beiden organosubstituierten Phosphoratomen 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-Analogen von 3,4-Dihydrobenzvalen als auch als ein durch eine P_2R_2 -Einheit überbrücktes, an einer Kante geöffnetes P_4 -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^[19c, 11]. Es ist offensichtlich, daß die neuen Cyclopolyphosphane **2** und **3** mit ihren funktionalisierten P_6R_4 -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^[+]

Dipl.-Chem. M. Fink¹ · · ·
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

[†] Röntgenstrukturanalyse

wird **2** aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 2.05 g (66%) **2** · *n*-C₆H₁₄; korrekte Elementaranalyse. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.9–2.2 (komplexe Multipletts; C₅Me₅, *n*-C₆H₁₄). – ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 11.0–23.0 (Me), 57.4–59.7 (P-C), 134.8, 135.5, 136.0, 136.4, 139.7, 141.0, 141.6, 141.7 (sp²-C). – ³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆): δ = 78 (2P), 60 (1P), –121 (2P), –129 (1P). – MS (*m/z*; rel. Int.): P₆(C₅Me₅)⁰ (591; 18), P₆(C₅Me₅)² (456; 2), P₃(C₅Me₅)⁰ (363; 4), P₆(C₅Me₅)⁰ (321; 34), C₅Me₅⁰ (135; 100).

3: Man refluxiert 5.50 g (6.77 mmol) **2** · *n*-C₆H₁₄ 45 min in 70 mL Xylol. Nach Abziehen des Lösungsmittels versetzt man den orangefarbenen Rückstand mit 20 mL *n*-Hexan. Das ausgefallene hellgelbe Pulver (ca. 2.5 g) wird abfiltriert und aus *n*-Hexan mehrfach umkristallisiert. Ausbeute: 1.42 g (46%) **3**; korrekte Elementaranalyse. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.3–2.1. – ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 10.9–21.7 (Me), 57.4 (P-C), 136.8, 137.7, 139.5, 140.2 (sp²-C). – ³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆): δ = 105, 70, –237 (Intensitäten 1:1:1). – MS (*m/z*; rel. Int.): M⁰ (456; 9), P₆(C₅Me₅)⁰ (321; 44), C₅Me₅⁰ (135; 100).

Ein eingegangen am 28. November 1988 [Z 3070]

- [1] Einige Übersichten: a) M. Baudler, *Angew. Chem.* 99 (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 419; b) *Z. Chem.* 24 (1984) 352; c) *ACS Symp. Ser.* 171 (1981) 261; d) *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; e) *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 755.
- [2] P. Jutzi, T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.* 287 (1985) C5.
- [3] P. Jutzi, R. Kroos, A. Müller, H. Böggel, unveröffentlicht.
- [4] a) M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 967; b) K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Z. Kristallogr.* 160 (1982) 285.
- [5] Die Thermolyse von **1** in Xylol statt Benzol führt direkt zu **4**. Das nach Gleichung (a) als Abspaltungsprodukt geforderte Decamethyldicyclopentadien lässt sich bei beiden Verfahren in den Reaktionslösungen nachweisen.
- [6] Die Beiträge der Kopplungskonstanten wurden näherungsweise durch Analyse des Spektrums nach den Regeln für Spektren erster Ordnung ermittelt. Durch Verfeinerung der Parameter mit dem Computerprogramm PANIC (Version 840 419.0; ⁰Fa. Bruker) konnte eine völlige Übereinstimmung der berechneten mit dem gemessenen NMR-Spektrum erzielt werden. AA'BB'X₂-Spektrentyp; Beiträge der Kopplungen in Hz (Nummerierung der Zentren wie in Abb. 1): ¹J(P(1),P(2)) = ¹J(P(1a),P(2a)) = 387, ¹J(P(2),P(3,3a)) = ¹J(P(2a),P(3,3a)) = 217, ¹J(P(1),P(1a)) = 386, ²J(P(1),P(2a)) = ²J(P(1a),P(2)) = 8, ²J(P(1),P(3,3a)) = ²J(P(1a),P(3,3a)) = 0.5, ²J(P(2),P(2a)) = 56.
- [7] **3** kristallisiert monoklin: C2/c, *a* = 1104.4, *b* = 1308.2, *c* = 1684.2 pm, β = 106.4°, *V* = 2334.4 × 10⁶ pm³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.30 g cm⁻³; Lösung der Struktur mit Direkten Methoden (SHELXTL), *R* = 0.052 für 1939 unabhängige Reflexe mit *F*₀ > 3.92 σ (*F*₀), Syntax-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, Mo₂-Strahlung, Graphitmonochromator. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53719, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Gezeichnet mit dem Computerprogramm SCHAKAL 88.
- [9] a) E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 544; b) R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *ibid.* 97 (1985) 1050 bzw. 24 (1985) 1056; c) P. Jutzi, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* 333 (1987) C18.
- [10] E. Fluck, R. Riedel, H.-D. Hausen, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 551 (1987) 85.
- [11] a) P. Jutzi, U. Meyer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 919; b) P. Jutzi, H. Saleske, U. Meyer, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 161; c) P. Jutzi, U. Meyer, *Chem. Ber.* 121 (1988) 559; d) P. Jutzi, R. Kroos, *ibid.* 121 (1988) 1399.

Synthese einer starren Elektronendonor-/acceptor-Verbindung – Hinweis auf intramolekulare Ladungstrennung **

Von Hans Heitele*, Peter Finckh und Maria Elisabeth Michel-Beyerle

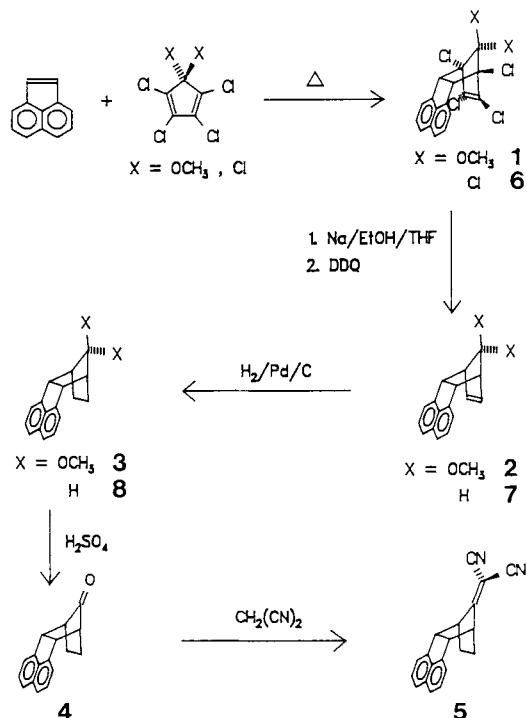
Zur Untersuchung der Faktoren, die die Geschwindigkeit von Elektronentransferreaktionen^[1–12] bestimmen, sind

[*] Dr. H. Heitele, Dr. P. Finckh, Prof. Dr. M. E. Michel-Beyerle
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Volkswagenstiftung gefördert.

Verbindungen besonders geeignet, in denen ein Elektronendonator und ein Elektronenacceptor starr miteinander verknüpft sind^[3–6]. Dadurch werden das Auseinanderdiffundieren der Reaktionspartner und mögliche Konformationsänderungen während der Reaktion ausgeschlossen. Unsere Untersuchungen über Elektronentransferprozesse^[10–12] haben nun zur Verbindung **5** geführt, in der ein (elektronisch angeregter) Naphthalinrest als Elektronendonator und ein Dicyanethylidenrest als Elektronenacceptor wirken. Verbindung **8** diente als Referenzsubstanz für Fluoreszenzmessungen.

Zur Synthese von **5** und **8** (Schema 1) können weitgehend Syntheseschritte aus^[3] übernommen werden. Acenaphthylen reagiert beim Verschmelzen mit Polychlorcyclopentadienen bei 110 °C in einer Diels-Alder-Reaktion zu den *endo*-Produkten **1** bzw. **6** (70–75 % Ausbeute). Durch Reduktion mit Natrium in großem Überschuss in siedendem Ethanol/THF und Rearomatisierung durch Erhitzen mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon (DDQ) in Benzol lassen sich alle Chloratome durch Wasserstoffatome ersetzen (**2**, **7**; 63 bzw. 32 % Ausbeute). Die Doppelbindung wird bei Normaldruck in Ethylacetat an 10 % Pd/C hydriert (**3** und **8**). Das Ketal **3** wird danach in einer Mischung aus THF und 40proz. H₂SO₄ (1:1) zum Keton **4** gespalten (Ausbeute 78 %), das mit Malonsäuredinitril in einer Knoevenagel-Kondensation am Wasserabscheider zum Endprodukt **5** umgesetzt wird (Ausbeute 79 %). Alle Verbindungen bilden farblose Kristalle.



Schema 1. Synthese der Donor-Acceptor-Verbindung **5** und der Referenzsubstanz **8**.

Die Strukturen der Produkte werden durch Massen- und ¹H-NMR-Spektren bestätigt (Tabelle 1). Insbesondere lässt sich die starke Verschiebung von zwei der vier Protonen der Ethylenbrücke in **3**, **4**, **5** und **8** zu höherem Feld (δ = 0.6–0.9) in diesen *endo*-Isomeren durch einen Ringstromeffekt auf die direkt über dem Naphthalinsystem liegenden H-Atome erklären. Der verglichen mit dem in **8** größere Extinktionskoeffizient in **5** bei ca. 290 nm deutet auf eine direkte Charge-Transfer-Absorption^[3] in **5** unterhalb 300 nm hin.