

konstanten und g -Faktoren aufweisen (Tabelle 1) und sich überlagern.

Tabelle 1. Protonenkopplungskonstanten a (H) [a] [mT] und g -Faktoren der Radikalionen von 1–6.

Verb.	E_{red} [b]	$a(\text{H}_{2,6})$	$a(\text{H}_{3,5})$ ($a(\text{H}_4)$)	$a(\text{H}_{\text{CH}})$ [c]	n [d]	g -Faktor
$1^{\cdot\ominus}$	-0.3	0.042	0.042	0.083	4	2.00736
$1^{\cdot\ominus}$	-0.9	0.070	0.035	0.21	2	2.00792
$2\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$	-0.2	0.025	0.025	0.075	6	2.01094
$2\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$	-1.3	0.052	0.030	0.158	3	2.01143
$2\mathbf{b}^{\cdot\ominus}$	-1.0	0.052	0.030	0.050	1	2.01112
$2\mathbf{c}^{\cdot\ominus}$	-1.3	0.055	0.027	0.131	3	2.01140
$3\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$	-0.2	0.036 [e]	[f] ([f])	0.063	6	2.01101
$3\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$	-0.7	0.050 [e]	0.026	0.150	3	2.01118
			(0.057) [e]			
$3\mathbf{b}^{\cdot\ominus}$	-1.2	0.050 [e]	(0.062) [e]	0.149	3	2.01111
$4^{\cdot\ominus}$	-0.2	0.022	(0.022)	0.067	9	2.01103
$4^{\cdot\ominus}$	-1.0	0.053	(0.066)	0.158	3	2.01123
$5\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$	-0.6	0.060	0.030	0.18	2	2.00809
$5\mathbf{b}^{\cdot\ominus}$	-0.4	0.047	0.028	0.152	3	2.01105
$6^{\cdot\ominus}$	-1.1	0.045	(0.049)	0.149	3	2.01108

[a] Position 1 ist im Zweifelsfall die Ringposition mit der spintragenden funktionellen Gruppe. [b] Potential [V] der in-situ-Elektroreduktion, bezogen auf die interne $\text{Ag}/\text{Ag}^{\cdot\ominus}/\text{AgBr}$ -Referenzelektrode, deren Potential um -0.61 V gegenüber dem der SCE verschoben ist. [c] Alkylprotonenkopplung, $\text{X} = \text{O}$ (1, 5a) oder $\text{X} = \text{S}$ (2–4, 5b, 6). [d] Anzahl der koppelnden Alkylprotonen. [e] Diese Werte lassen sich nicht eindeutig zuordnen. [f] Nicht aufgelöste Kopplungen.

Wir nehmen an, daß sich in den mehrfach geladenen Spezies jeweils die Spinlabel-Gruppe – im Sinne der ESR-Zeitskala – coplanar zum Ring einstellt, so daß Spindelokalisierung möglich ist, während die andere, zweifach negativ

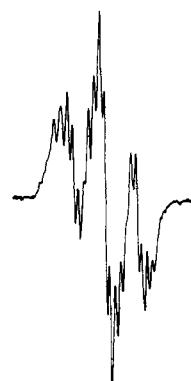


Abb. 3. Gemessenes ESR-Spektrum von $5\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$.

geladene funktionelle Gruppe aus der Ringebene herausgedreht ist (Abb. 4). Bei den Radikalmonoanionen wird eine solche Konformation bei tiefer Temperatur offenbar ebenfalls bis zu einem gewissen Grad fixiert. So zeigen $2\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$ und $3\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$ beim Abkühlen auf -49°C neue ESR-Spektren, die

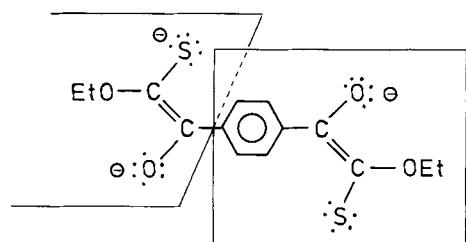


Abb. 4. Verdrillte Konformation des Radikaltrianions $1^{\cdot\ominus}$.

nicht durch Linienverbreiterung der bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektren zustande kommen, wie man durch Simulierung zeigen kann. Sie ähneln vielmehr auffallend den Spektren der Trianionen $2\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$ und $3\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$ und sind auf eine andere, weniger symmetrische Spindichteverteilung zurückzuführen^[5].

Unterschiedliche ESR-Spektren erhält man auch, wenn man 4-Nitrophenylglyoxalsäure-dithioester bei verschiedenen Potentialen reduziert, so daß ein oder mehrere Elektronen aufgenommen werden^[5], während bei den schwefelfreien Benzol-diglyoxalsäureestern keine mehrfach geladenen Radikalionen nachweisbar sind^[5].

Eingegangen am 17. November 1988,
veränderte Fassung am 5. April 1989 [Z 3056]

CAS-Registry-Nummern:

$1^{\cdot\ominus}$, 120637-51-6; $1^{\cdot\ominus}$, 120637-52-7; $2\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$, 120637-54-9; $2\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$, 120637-55-0; $2\mathbf{b}^{\cdot\ominus}$, 120637-57-2; $2\mathbf{c}^{\cdot\ominus}$, 120637-58-3; $3\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$, 120665-61-4; $3\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$, 120637-59-4; $3\mathbf{b}^{\cdot\ominus}$, 120637-60-7; $4^{\cdot\ominus}$, 120665-62-5; $4^{\cdot\ominus}$, 120637-61-8; $5\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$, 120637-53-8; $5\mathbf{b}^{\cdot\ominus}$, 120637-56-1; $6^{\cdot\ominus}$, 120637-62-9.

- [1] F. Gerson: *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- [2] J. Mortensen, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 175 (1984) 333; J. Heinze, *Angew. Chem.* 96 (1984) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 831.
- [3] J. Heinze, J. Mortensen, K. Müllen, R. Schenk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 701.
- [4] F. Gerson, W. Huber, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 85; K.-U. Klabunde, W. Huber, J. Lex, K. Müllen, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1491; H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 173.
- [5] A. Sawluk, *Dissertation*, Universität Hamburg 1987.
- [6] A. Sawluk, J. Voß, *Synthesis* 1987, 968.
- [7] A. Sawluk, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg 1982.
- [8] G. Adiwidjaja, H. Günther, J. Voß, *Angew. Chem.* 92 (1980) 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 563.
- [9] H. Günther, *Dissertation*, Universität Hamburg 1980.
- [10] DMF wurde durch azeotrope Destillation mit Benzol gereinigt und getrocknet und bei 4°C über Molekularsieb aufbewahrt. Die Potentialangaben sind auf eine interne Silberelektrode (Ag-Draht in der 0.1 M Lösung von Tetrapropylammoniumbromid in DMF) bezogen, vgl. Fußnote [b] in Tabelle 1.
- [11] Die Radikalionen wurden wie in [12] beschrieben durch interne Elektrolyse 3×10^{-3} M Lösungen der Thioester in wasserfreiem DMF (0.1 M an Tetrapropylammoniumbromid als Leitsalz) an einer Pt-Kathode erzeugt. Die ESR-Spektren wurden mit einem Bruker-Spektrometer 420 s gemessen [12].
- [12] J. Voß, F.-R. Bruhn, *Liebigs. Ann. Chem.* 1979, 1931; C.-P. Klages, S. Köhler, E. Schaumann, W. Schmüser, J. Voß, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 738; D. Helling, C.-P. Klages, J. Voß, *ibid.* 84 (1980) 3638.

Polycyclische Polyphospho-kohlenwasserstoffe **

Von Dongqi Hu, Hartmut Schäufele, Hans Pritzkow und Ulrich Zenneck *

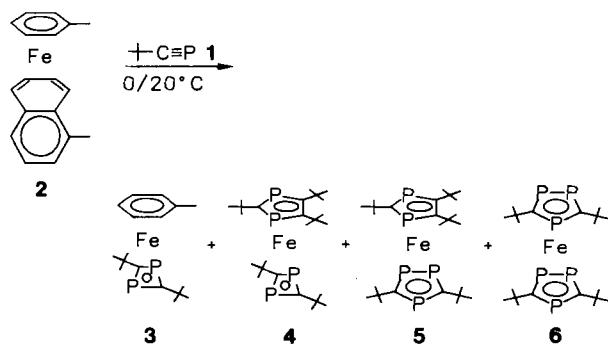
Durch die von G. Becker et al. 1981^[1] publizierte leistungsfähige Synthese von *tert*-Butyl-phosphaacetylen **1** wurde die Voraussetzung geschaffen, Phosphaalkine in einer Vielzahl von organischen und metallorganischen^[2, 3] Cycloadditionsreaktionen einzusetzen. Mit einer Ausnahme

[*] Dr. U. Zenneck, Dipl.-Chem. D. Hu, Dipl.-Chem. H. Schäufele, Dr. H. Pritzkow Anorganisch-chemisches Institut der Universität Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Reaktive π -Komplexe der elektronenreichen Übergangsmetalle, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Land Baden-Württemberg und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 8. Mitteilung: D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, C. Tolxdorff, U. Zenneck in H. Werner, G. Erker (Hrsg.), *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer, Heidelberg 1989, im Druck.

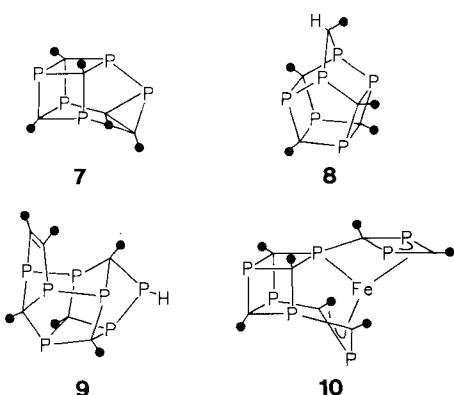
werden bei den metallvermittelten Cycloadditionen maximal drei Einheiten von **1** verknüpft. Die Ausnahme betrifft die Reaktion von $TaCl_5$ mit **1**, die zu einem komplexierten tricyclischen Trimer von **1** als Hauptprodukt und dem $TaCl_6^{2-}$ -Salz des polycyclischen Kations $[P_7(CCMe_3)_6]^{2+}$ als Nebenprodukt führt^[4].

Bei der Reaktion von $(\eta^4\text{-1-Methylnaphthalin})(\eta^6\text{-toluoleisen})$ **2**^[5] mit **1** bei 0 bis 20 °C entstehen neben **3**, das ein Cyclodimer als Ligand enthält, die Substanzen **4** bis **6**^[6, 7], zu deren Bildung auch PC-Dreifachbindungen gebrochen werden müssen.



Es lag daher der Schluß nahe, daß aus diesem System auch kompliziertere Produkte erhalten werden können. Die systematische Bearbeitung der Reaktion ermöglichte die Optimierung der Synthesebedingungen für **5**, das beim angenähert stöchiometrischen Einsatz von **1** und **2** (Molverhältnis 5:1) in 30 % Ausbeute anfällt. Bei Verwendung von **1** in sehr hohem Überschüß, das über eine neue Synthesevariante gut zugänglich ist^[8], kann die Umsetzung von etwa neun mol **1** pro mol **2** innerhalb eines Tages bei Raumtemperatur beobachtet werden. Nicht verbrauchtes **1** läßt sich im Vakuum von den Produkten abziehen.

Neben **3** bis **6**, deren Ausbeute geringer ist als beim Einsatz kleinerer Anteile **1**, erhält man jetzt ein Produktgemisch, das bei der Mitteldruckchromatographie (MPLC) mindestens zehn weitere Fraktionen ergibt. Erhitzt man dieses Gemisch im Vakuum bis etwa 100 °C, so kann man außer den bekannten Verbindungen die neuen Substanzen **7** bis **10** in kleinen Ausbeuten isolieren und kristallstrukturanalytisch charakterisieren.



Das blaßgelbe $(PCCMe_3)_5$ **7** (Abb. 1 a) ist ein polycyclisches Pentamer von **1**, dessen Struktur vom bislang unbekannten Tetraphosphacuban^[19a] abgeleitet werden kann, indem man eine Ecke durch einen Dreiring ersetzt. Ein strukturanaloger Kohlenwasserstoff ist bekannt^[9], nicht jedoch eine phosphororganische Verbindung oder ein Poly-

phosphid. Die Bindungslängen und Winkele^[10] von **7** liegen mit Ausnahme der des Dreirings in den erwarteten Bereichen für eine vollständig gesättigte Verbindung. Der auffällig kleine Winkel C3-P4-C3' (49.7°) im Dreiring findet eine Entsprechung im 1-Phosphiran^[11].

Das fast farblose $P_6(CCMe_3)_5H$ **8** ist ein Heteroanalogon des Homopentaprismans^[12] (Abb. 1 b). Es handelt sich da-

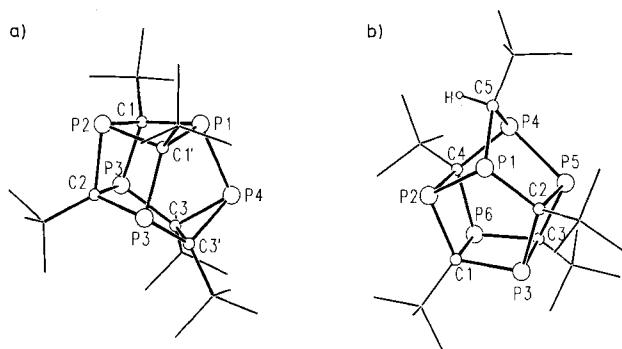


Abb. 1. a) Struktur von $(PCCMe_3)_5$ **7** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1-P4 2.175(2), C3-C3' 1.588(7), P-C 1.849–1.902(5); C3-P4-C3' 49.7(1), P4-C3-C3' 65.2(4), P1-C1-P2 92.4(1), C1-P1-C1' 86.1(1), C1-P2-C1' 84.7(1). – b) Struktur von $P_6(CCMe_3)_5H$ **8** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1-P2 2.196(1), P4-P5 2.203(1), P-C 1.864–1.914(4). Die P-C-Abstände in den beiden Basis-Fünfringen sind im Mittel kürzer als die zwischen den Ringen: 1.878 bzw. 1.911 Å. Winkel an P: 87.1–88.0 (in C_2P_2), 95.5–103.0 (in C_2P_3); an C: 90.7–92.5 (in C_2P_2), 107.9–117.0 (in C_2P_3).

bei nicht um ein Oligomer von **1**, sondern wie bei **4**, **6** und **9** um ein Produkt, das durch Spaltung und intermolekularen Austausch der Bausteine von **1** eine ungleiche Anzahl an Phosphoratomen und $CCMe_3$ -Fragmenten enthält. Ein zusätzliches Wasserstoffatom ist an C5 gebunden^[13].

Das wiederum schwach gelbe $P_7(CCMe_3)_6H$ **9** leitet sich formal von **8** ab, wenn dieses um eine weitere Einheit **1** vergrößert wird (Abb. 2 a). Von der Ladung des Ions

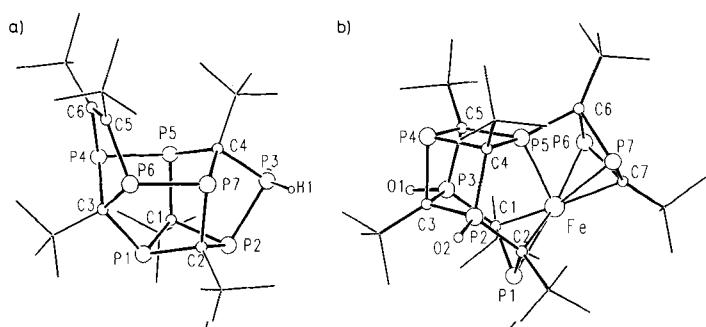


Abb. 2. a) Struktur von $P_7(CCMe_3)_6H$ **9** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P2-P3 2.154(2), P4-P5 = P6-P7 2.240(1), C5-C6 1.338(6), P-C 1.848–1.904(5); C1-P1-C2 = C1-P2-C2 85.2(5), P1-C1-P2 = P1-C2-P2 87.0(2). – b) Struktur von (teilweise oxidiertem) $(PCCMe_3)_6Fe$ **10** im Kristall (Projektion wie Abb. 1 a). Ausgewählte Abstände [Å] (zum Teil gemittelt): Fe-P1 2.265(2), Fe-P5 2.281(2), Fe-P6(7) 2.396(2), Fe-C1 2.112(5), Fe-C2 2.131(6), Fe-C7 2.121(5), P6-C6 = P7-C6 1.921(7), P6-C7 = P7-C7 1.780(8), P1-C1 = P1-C2 1.780(7), P2-C2 = P3-C1 1.826(7); die übrigen P-C-Abstände liegen zwischen 1.844 und 1.915 Å.

$[P_7(CCMe_3)_6]^{2+}$ oder dem zusätzlichen Wasserstoff H1 von **9** abgesehen sind beide Gerüstverbindungen Isomere mit deutlich verschiedenen Strukturen^[4, 14]. H1 ist bei **9** an ein Phosphor-, bei **8** an ein Kohlenstoffatom gebunden. **9**, das eine Doppelbindung zwischen C5 und C6 aufweist, hat angehährt eine Spiegelebene durch C3, C4, P1, P2 und P3. Für

das H-Atom an P3 ergeben sich zwei mögliche Lagen oberhalb bzw. unterhalb dieser Ebene, die etwa gleich besetzt sind.

Der Strukturtyp von **9** ist unseres Wissens neu. Betrachtet man jedoch nur Teile des Gerüsts wie beispielsweise den Ausschnitt C1-C2-C4-P2-P3-P5-P7, so ergeben sich gewisse Ähnlichkeiten mit Organopolyphosphanen vom Typ P_nR₃^[15].

Der Ligand im olivbraunen Eisenkomplex (PCCMe₃)₂Fe **10** (Abb. 2b) ist ein polycyclisches Heptamer von **1**. Die Substanz ist, wie die Röntgenstrukturanalyse ergab, nach der Aufarbeitung partiell an P2 und P3 oxidiert^[16, 19b]. Der Metallkomplexeil dieser paramagnetischen Gerüstverbindung weist 16 Valenzelektronen am Eisen auf, wobei P6, C7 und P7 des nur über eine σ -Bindung mit dem Käfig verknüpften Vierrings einen 1,3-Diphosphallyl-Liganden bilden, während C1, P1 und C2 als 2-Phosphallyl-Ligand koordinieren. Eine weitere Koordinationsstelle wird durch das freie Elektronenpaar von P5 besetzt. Im Vergleich zu anderen 16 VE-Komplexen des Eisens ist **10** sehr stabil^[17] – vermutlich eine Folge des Chelateffekts und der sterischen Abschirmung des Metalls durch die *tert*-Butylgruppen.

Der aus fünf Einheiten von **1** aufgebaute Käfigteil von **10** weist eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem Pentamer **7** auf. Der wesentliche Unterschied liegt darin, daß die Atome des Dreirings in **7** hier als Phosphallyl-Ligand auftreten und der Kontakt zwischen den in **7** miteinander verbundenen Phosphoratomen in **10** durch das Eisenatom hergestellt wird. Ansonsten nehmen alle Phosphoratome und CR-Fragmente entsprechende Plätze ein, und die Bindungswinkel und -längen sind sehr ähnlich.

Angesichts der Vielzahl der möglichen Isomere liegt es nahe, solche strukturellen Gemeinsamkeiten von **7** und **10** als Hinweis auf eine chemische Beziehung zu werten. Weitere experimentelle Untersuchungen müssen klären, ob die analoge ekliptische Anordnung sowohl der Triphospholyl-Liganden von **6**^[7] als auch der Basisfünfringe von **8** ein Zufall ist.

Experimentelles

Bei -18°C werden 11.24 g (112.4 mmol) **1** und 1.45 g (5 mmol) **2** in 40 mL Toluol unter N_2 zusammengegeben und 24 h gerührt, wobei sich die Temperatur langsam Raumtemperatur annähert. Das Toluol und 68.3 mmol nicht umgesetztes **1** werden im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in Petrolether 40/60 aufgenommen und vielfach chromatographiert (Säule und MPLC; Kieselgel 60 Merck/5% Wasser; Petrolether, Toluol, THF und binäre Mischungen dieser Lösungsmittel). Dabei werden vierzehn farbige Fraktionen isoliert, von denen bislang **3**, **4**, **5**, **6** und **10** (sauerstofffrei [19b], Zers. 220°C) identifiziert werden konnten.

Erhitzt man den Rückstand bei 1 Pa auf 100°C , destillieren **3** und 1-Methyl-naphthalin vollständig ab. Der Rückstand wird wieder mehrfacher MPLC unterworfen, wobei teilweise neue Fraktionen auftreten. **7** ($\text{Fp} = 255^{\circ}\text{C}$) kristallisiert aus einer braunen Petroletherfraktion. **8** und **9** fallen als Kristallgemenge ohne scharfe Schmelzpunkte innerhalb von 14 d aus einer rotvioletten Petroletherlösung aus, die dabei an Farbintensität verliert. Die Kristalle können manuell sortiert werden.

Setzt man $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%$ Wasser als stationäre Phase bei der Chromatographie ein, so läßt sich nach Elution der Hauptkomponenten des Gemisches mit THF ein brauner Rückstand vom Kopf der Säule mobilisieren, aus dem nach Einengen teilweise oxidiertes **10** auskristallisiert.

Die Ausbeuten an den isolierten kristallinen Verbindungen **7**–**10** betragen jeweils knapp 1%. Die NMR-Spektren der diagnostischen Spezies **7**–**9** sind sehr komplex; ihre Analyse ist noch nicht abgeschlossen. **10** liefert stark verbreiterte und paramagnetisch verschobene ¹H-NMR-Signale; ¹³C- und ³¹P-NMR sind nicht beobachtbar.

Eingegangen am 16. Februar 1989 [Z 3177]

- [1] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16.
- [2] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1484, zit. Lit.
- [3] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1327, zit. Lit.
- [4] G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Weeber, M. Westerhausen, *Nova Acta Leopold.* 59 (1985) 55.

- [5] H. Schäufele, D. Hu, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Organometallics* 8 (1989) 396.
- [6] M. Drieß, D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, U. Zenneck, M. Regitz, W. Rösch, *J. Organomet. Chem.* 334 (1987) C35.
- [7] **5** und **6** sind auch auf einem anderen Weg zugänglich: R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1146.
- [8] W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1645.
- [9] E. L. Allred, B. R. Beck, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2393.
- [10] **7**: $Pm\bar{a}$, $a = 9.918(3)$, $b = 16.472(6)$, $c = 17.155(5)$ Å, $V = 2803$ Å³, $Z = 4$, 1488 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma_i$). Vierkreisdiffraktometer (Mo_{Kα}-Strahlung, ω -Scan, $\theta_{\max} = 25^{\circ}$). Die Verfeinerung (167 Parameter, P und C anisotrop, Methylgruppen als starre Gruppen mit gemeinsamem isotropem Temperaturfaktor) ergab $R = 0.043$, $R_w = 0.028$ ($w = 1/\sigma_i^2$) [18].
- [11] R. Appel, T. Gaitzsch, F. Knoch, G. Lenz, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1977.
- [12] E. C. Smith, J. C. Barborak, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1433; A. P. Marchand, T.-C. Chou, J. D. Ekstrand, D. van der Helm, *ibid.* 41 (1976) 1438; P. E. Eaton, L. Cassar, R. A. Hudson, R. H. Deng, *ibid.* 41 (1976) 1445.
- [13] **8**: $P\bar{1}$, $a = 10.149(5)$, $b = 12.188(6)$, $c = 12.356(6)$ Å, $\alpha = 98.76(4)$, $\beta = 98.57(4)$, $\gamma = 101.79(4)^{\circ}$, $V = 1462$ Å³, $Z = 2$, 3694 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma_i$). Vierkreisdiffraktometer (Mo_{Kα}-Strahlung, ω -Scan, $\theta_{\max} = 25^{\circ}$). Die Verfeinerung (456 Parameter, P und C anisotrop, eine Methylgruppe als starre Gruppe mit gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor für die H-Atome, die restlichen H-Atome in gefundenen Lagen isotrop verfeinert) ergab $R = 0.054$, $R_w = 0.042$ [18].
- [14] **9**: $P2_1$, $a = 10.562(2)$, $b = 10.106(1)$, $c = 17.061(4)$ Å, $\beta = 74.02(2)^{\circ}$, $V = 1751$ Å³, $Z = 2$, 4091 beobachtete Reflexe ($I > \sigma_i$). Zweiwreisdiffraktometer (Mo_{Kα}-Strahlung, ω -Scan, $\theta_{\max} = 28^{\circ}$). Die Verfeinerung (505 Parameter, P und C anisotrop, Methylgruppen zum Teil als starre Gruppen mit gemeinsamem isotropem Temperaturfaktor, zum Teil in gefundenen Lagen isotrop verfeinert) ergab $R = 0.051$, $R_w = 0.046$ [18].
- [15] M. Baudler, *Angew. Chem.* 99 (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 419; H. G. von Schnering, W. Höhne, *Chem. Rev.* 88 (1988) 243, zit. Lit.
- [16] **10** (mit Sauerstoff an P2 und P3; vgl. Abb. 2b): $P2_1/c$, $a = 10.068(5)$, $b = 34.36(4)$, $c = 12.202(10)$ Å, $\beta = 110.34(6)^{\circ}$, $V = 3957$ Å³, $Z = 4$, 4763 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma_i$). Zweiwreisdiffraktometer (Mo_{Kα}-Strahlung, ω -Scan, $\theta_{\max} = 25^{\circ}$). Die Verfeinerung (478 Parameter, Fe, P, O und C anisotrop, Methylgruppen als starre Gruppen) ergab $R = 0.066$, $R_w = 0.066$. Die Besetzungsdichte für die beiden Sauerstoffatome betrug ca. 0.5 und 0.3 [18, 19b].
- [17] H. Hoberg, K. Jenni, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* 99 (1987) 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1987) 153.
- [18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53825, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [19] Anmerkungen bei der Korrektur (17. April 1989): a) Diese Lücke wurde zwischenzeitlich geschlossen: T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* 101 (1989) und *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989), im Druck; b) Sauerstofffreies **10** konnte auch durch Kristallstrukturanalyse gesichert werden. Von den beiden Sauerstoffatomen abgesehen weisen die beiden Molekülstrukturen keine größeren Unterschiede auf.

Eine Art agostische Gold-Ligand- und eine μ_3 -PPh₂-Koordination im „Hängematten“-Au₂Pt₂P₆-Skelett des Clusters [Au₂Pt₂(μ -PPh₂)₂(PPh₃)₄](PF₆)₂

Von Robert Bender, Pierre Braunstein*, Alain Dedieu und Yves Dusausoy

Die Addition von elektrophilen Metallreagentien an elektronenreiche (neutrale oder anionische) Komplexe ist eine

- [*] Dr. P. Braunstein, Dr. R. Bender
Laboratoire de Chimie de Coordination
UA 416 CNRS, Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)
- Dr. A. Dedieu
Laboratoire de Chimie Quantique
ER 139 CNRS, Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)
- Prof. Y. Dusausoy
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie
UA 809 CNRS, Université de Nancy I
B.P. 239, F-54506 Vandoeuvre-les-Nancy (Frankreich)