

kürzer als P-C-Einfachbindungen (ca. 1.83 Å), sie haben also partiellen Doppelbindungscharakter. Diese strukturellen Parameter sind direkte Beweise für die Aromatizität des Phospholyanions, die auch in theoretischen Arbeiten gefunden wurde^[7]. Rechnungen haben auch eine erhebliche negative Ladungsdichte am Phosphoratom vorausgesagt, und ein Vergleich des Lithium-Phosphor-Abstandes von 2.531 Å und der Lithium-Kohlenstoff-Abstände (gemittelt: 2.39 Å) mit den betreffenden Summen der Atomradien (Li-P 2.29, Li-C 2.00 Å) legt in der Tat eine Verschiebung des Lithiums zum Phosphoratom nahe. Ein Vergleich mit der röntgenkristallographisch charakterisierten Übergangsmetallverbindung $(PC_4Me_4)_2ZrCl_2$ ergab keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Bindungsabständen und -winkeln des heterocyclischen Anions in beiden Strukturen^[8].

Wurde **2** in Abwesenheit von TMEDA in THF reduziert, so konnte donorfreies $LiPC_4Me_4$ als farbloser Feststoff isoliert werden^[9]. Auch mit Kalium ließ sich **2** reduzieren, und nach Zugabe von 1.0 Äquivalenten [18]Krone-6 erhielt man das Salz K([18]Krone-6) PC_4Me_4 in Form farbloser Kristalle in 89 % Ausbeute^[10]. Die Reduktion von **2** mit Lithium in $[D_8]THF$ wurde 1H - sowie ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei eine Zwischenstufe entdeckt wurde, die isoliert und als 1,1'-Biphospholyl **3** identifiziert werden konnte^[11]. Dieses Dimer ist vermutlich das Produkt einer schnellen Reaktion des Phospholyanions mit noch unumgesetzten Chlorphosphol. NMR-Signale von $LiPC_4Me_4$ wurden nicht beobachtet, bevor das Chlorphosphol völlig umgesetzt war. In einem gesonderten Experiment wurde $LiPC_4Me_4$ mit **2** zur Reaktion gebracht. Selbst bei $-78^\circ C$ war diese Reaktion zu schnell, um NMR-spektroskopisch verfolgt zu werden; es entstand **3**.

Protonierung des Phospholyanions mit NH_4BF_4 oder HBF_4 lieferte eine neue Verbindung mit einem ziemlich komplizierten 1H -NMR-Spektrum. Gemäß den spektroskopischen Daten handelt es sich um das Produkt **5**^[12] einer Diels-Alder-Reaktion des 2H-Phosphols **B**, welches im Gleichgewicht mit dem 1H-Phosphol **A** vorliegt. Diese Reaktionsweise ist wohl dokumentiert^[13].

Zirconacyclopentadiene wie **1** sind mit vielfältigen Ringsubstituenten leicht zugänglich^[14]. Das hier beschriebene Verfahren bietet daher einen bequemen Zugang zur Phospholchemie. Insbesondere die Möglichkeit, reine Phospholyanionen herzustellen, sollte die Verwendung solcher Nucleophile in weiteren Reaktionen fördern. Derzeit benutzen wir **4** zur Synthese anderer metallorganischer Derivate, und wir untersuchen die Anwendbarkeit des Verfahrens auf andere Elemente der 15. Gruppe.

Experimentelles

NMR: Bruker-WM-300-Spektrometer (300 MHz für 1H , 75.47 für ^{13}C und 121.49 für ^{31}P). Chemische Verschiebungen sind relativ zu TMS angegeben (1H und ^{13}C). ^{31}P -Verschiebungen relativ zu externem PCl_3 ($\delta = 219$). MS: Kratos MS 890. IR: Mattson Alpha Centauri FT-IR. Diffraktometer: Nicolet R3_m/V. Fp unkorrigiert.

2: 13.5 g (46.2 mmol) Cp_2ZrCl_2 in THF wurden bei $-78^\circ C$ mit 46.2 mL einer 2.0 M Lösung von *n*-Butyllithium (92.4 mmol) reduziert. Nach Zugabe von 5.0 g (92.4 mmol) 2-Butin wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur gebracht und 16 h gerührt. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Zirconacyclus **1** bei $-30^\circ C$ aus Pentan kristallisiert (94 % Ausbeute). Zu einer Lösung von 3.2 g (9.7 mmol) **1** in Pentan wurden 1.3 g (9.7 mmol) PCl_3 gegeben (sofortiger Farbwechsel von Tiefrot nach Gelb). Die Reaktionsmischung wurde filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei $0^\circ C$ im Vakuum sublimiert. Man erhielt **2** als luftempfindliches gelbes Öl in 85 % Ausbeute.

4: Eine Lithiumdispersion wurde im Überschuss zu einer Lösung von 300 mg (0.17 mmol) **2** in THF mit einem Überschuss an TMEDA gegeben und die Mischung 1 h gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Das Phospholyanion wurde bei $-30^\circ C$ aus Ether kristallisiert und in Form farbloser Nadeln isoliert (80 % Ausbeute).

Eingegangen am 9. Mai 1989 [Z 3330]

- [1] Übersicht: F. Mathey, *Chem. Rev.* 88 (1988) 429.
- [2] P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2310.
- [3] **2:** 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.85$ (d, $J(PH) = 9.9$ Hz; 6H), 1.42 (d, $J(PH) = 5.2$ Hz; 6H); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 11.67$ (d, $J(PC) = 24.2$ Hz), 13.46(s), 136.04 (d, $J(PC) = 19.6$ Hz), 144.95 (d, $J(PC) = 9.7$ Hz); ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 80.69$ (s). IR (Film): $\tilde{\nu} = 2998$ (s), 2911(s), 2839(s), 2723(w), 1442(s), 1373(m), 1297(m), 1067(m), 782(s) cm^{-1} . MS für C_8C_2ClP : ber. 174.0365, gef. 174.0369; ($M + 2$)⁺: ber. 176.0336, gef. 176.0344. Über eine 1-Bromphosphol-Zwischenstufe wurde berichtet: C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, D. Neibecker, *J. Organomet. Chem.* 231 (1982) 361.
- [4] a) G. Müller, H. Bonnard, F. Mathey, *Phosphorus Sulfur* 10 (1981) 175; b) R. M. G. Roberts, J. Silver, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* 119 (1986) 1; c) J.-M. Alcaraz, E. Deschamps, F. Mathey, *Phosphorus Sulfur* 19 (1984) 45.
- [5] **4:** 1H -NMR ($[D_8]THF$): $\delta = 1.86$ (s; 6 H), 2.06 (d, $J(PH) = 10.3$ Hz; 6H), 2.09 (s, 12H), 2.21 (s, 4H); ^{13}C -NMR ($[D_8]THF$): $\delta = 14.03$ (s), 16.29 (d, $J(PC) = 29.4$ Hz), 45.15(s), 56.12(s), 125.17(s), 135.09(d, $J(PC) = 33.2$ Hz); ^{31}P -NMR ($[D_8]THF$): $\delta = 64.66$ (s). IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2720$ (w), 1289(s), 1249(w), 1184(w), 1161(m), 1130(m), 1102(w), 1067(w), 1038(s), 1018(m), 946(m), 892(w), 789(m) cm^{-1} . Fp = 101–104 $^\circ C$. Korrekte Elementaranalyse.
- [6] Farblose Kristalle aus Pentan, monoklin, P_{2}/n , $a = 8.927$ (2), $b = 15.857$ (3), $c = 12.704$ (2) Å, $\beta = 108.870$ (14) $^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.072$. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53940, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) G. Kaufmann, F. Mathey, *Phosphorus* 4 (1974) 231; b) C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, F. Mathey, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 725; c) N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* 2 (1983) 1008.
- [8] F. Nief, F. Mathey, L. Ricard, F. Robert, *Organometallics* 7 (1988) 921.
- [9] $LiPC_4Me_4$: 1H -NMR ($[D_8]THF$): $\delta = 1.87$ (s; 6 H), 2.07 (d, $J(PH) = 10.2$ Hz; 6H); ^{31}P -NMR ($[D_8]THF$): $\delta = 62.94$ (s). Diese Verbindung wurde bereits früher in situ hergestellt: C. Charrier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5025 (siehe auch [8]).
- [10] K([18]Krone-6) PC_4Me_4 : 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.50$ (s; 6 H), 2.87 (d, $J(PH) = 10.6$ Hz; 6H), 3.13 (s; 24 H); ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 74.16$ (s). Fp = 210–212 $^\circ C$.
- [11] **3:** 1H -NMR ($[D_8]THF$): $\delta = 1.74$ (t, $J(PH) = 5$ Hz; 12H), 1.82 (s; 12H); ^{13}C -NMR ($[D_8]THF$): $\delta = 13.20$ (t, $J(PC) = 11.3$ Hz), 13.78(s), 134.17 (t, $J(PC) = 3.3$ Hz), 142.63 (t, $J(PC) = 5.6$ Hz); ^{31}P -NMR ($[D_8]THF$): $\delta = -9.40$ (s). IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2717$ (w), 1598(m), 1316(m), 1260(m), 1143(s), 1067(s), 1020(s), 958(m), 904(m), 786(m) cm^{-1} . Korrekte Elementaranalyse.
- [12] **5:** 1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 0.83$ (dd, $J = 7.0, 15.4$ Hz; 3H), 1.10 (dd, $J = 7.4, 19.7$ Hz; 3H), 1.19 (s; 3H), 1.43 (t, $J = 0.9$ Hz; 3H), 1.45 (d, $J = 18.7$ Hz; 3H), 1.54 (s; 3H), 1.65 (dd, $J = 0.9, 2.0$ Hz; 3H), 1.78 (dd, $J = 0.9, 10.1$ Hz; 3H), 1.85 (m; 1H), 2.05 (m; 1H); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 12.77$ (dd, $J(PC) = 9.2, 15.7$ Hz), 13.19(s), 14.29(s), 14.82(s), 17.02(s), 17.78 (d, $J(PC) = 26.6$ Hz), 21.73 (dd, $J(PC) = 4.9, 31.4$ Hz), 23.49 (d, $J(PC) = 33.9$ Hz), 36.77 (d, $J(PC) = 15.6$ Hz), 50.05 (dd, $J(PC) = 5.1, 9.7$ Hz), 61.85 (d, $J(PC) = 24.2$ Hz), 68.42(s), 135.69(s), 136.35(s), 146.95(s); ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -26.90$ (d, $J(PP) = 203$ Hz), 4.75(d). IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2712$ (w), 1612(m), 1304(w), 1276(w), 1202(m), 1144(m), 1123(m), 1108(w), 1086(s), 1063(s), 1025(s), 987(m), 758(m), 738(m), 698(s) cm^{-1} . MS: 280 (M^+ , 1.6 %), 140 (100). Fp = 87–90 $^\circ C$. Korrekte Elementaranalyse.
- [13] C. Charrier, H. Bonnard, G. de Lauzon, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6871. Beständige 2-Alkylphosphole wurden beschrieben: F. Zurnühlen, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 332 (1987) C1.
- [14] a) E. Negishi, T. Takahashi, *Aldrichimica Acta* 18 (1985) 31; b) W. A. Nugent, D. L. Thorn, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2788.

Tetraphosphacyclobutadien als Komplexligand **

Von Otto J. Scherer*, Jürgen Vondung und Gotthelf Wolmershäuser

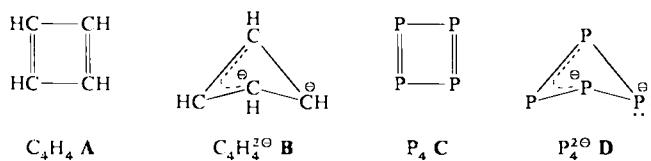
Von den zu den carbocyclischen $(CH)_x$ - π -Systemen, $x = 3–6$, isoelektronischen *cyclo-P_x*-Molekülen^[1] fehlte bislang *cyclo-P₄*. Für die Phosphor-Analoga von Cyclobuta-

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. J. Vondung, Dr. G. Wolmershäuser [+] Fachbereich Chemie der Universität Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

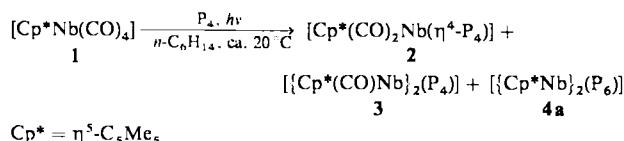
[+] Röntgenstrukturanalysen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

dien A^[2] und dessen Dianion B^[3] können die Strukturen C bzw. D postuliert werden.



Ausgehend von $[\text{Cp}^*\text{Nb}(\text{CO})_4]$ 1 und weißem Phosphor konnten jetzt auf photochemischem Weg unter sehr milden Bedingungen die P_x -Komplexe 2–4 hergestellt werden.



2 bildet gelbe Kristalle, 3 pinkfarbene Mikrokristalle und 4a dunkelrote Nadeln, die in Dichlormethan gut, in Benzol mäßig und in Pentan kaum löslich sind (3 jeweils schlechter löslich als 2 und 4a). Alle Verbindungen können kurzzeitig an Luft gehandhabt werden; in Lösung sind 2 und 3 wesentlich luftempfindlicher als 4.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 2^[4] beobachtet man bei Raumtemperatur ein breites Singulett, das bei 223 K in gut aufgelöste Signale eines AMX_2 -Spinsystems^[4] aufspaltet; ein Befund, der eine gehinderte Rotation der P_4 -Scheibe anzeigen. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, ^1H -NMR-, IR- und Massenspektrum von 3^[4] weisen darauf hin, daß $\text{trans}-[\{\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Nb}(\mu, \eta^2\text{-P}_2)\}_2]$ vorliegt, das zum Erlangen von 18 Valenzelektronen pro Nb-Atom formal einer Nb-Nb-Doppelbindung bedarf.

Die Kristallstrukturanalyse von 2^[5a] (Abb. 1) zeigt, daß das Molekül annähernd C_s -symmetrisch ist. Die vier

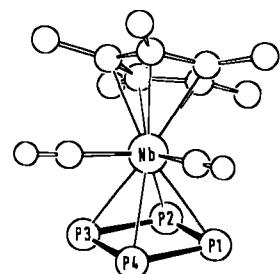
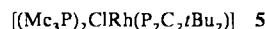


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: P1-Nb 2.639(1), P2-Nb 2.607(1), P3-Nb 2.631(1), P4-Nb 2.634(1), P1-P2 2.136(2), P2-P3 2.141(2), P3-P4 2.181(2), P4-P1 2.178(2), Nb-Cp*(Zentrum) 2.084, Nb-P₄(Zentrum) 2.139, P1-P2-P3 92.6(1), P2-P3-P4 88.4(1), P3-P4-P1 90.4(1), P4-P1-P2 88.6(1), Cp*(Zentrum)-Nb-P₄(Zentrum) 142.0.

P-Atome liegen in einer Ebene und bilden ein leicht drachenförmig verzerrtes Quadrat ($\text{P3-P4} = 2.181(2)$, $\text{P4-P1} = 2.178(2)$, $\text{P1-P2} = 2.136(2)$, $\text{P2-P3} = 2.141(2)$ \AA); die P2-Nb-Bindung ist mit 2.607(1) \AA geringfügig kürzer als die drei anderen P-Nb-Bindungen (Mittelwert = 2.635 \AA).

Diese Befunde können mit einem allylartig verzerrten cyclo-P_4^{2-} -Liganden D (d^2 -Nb) oder mit einem cyclo-P_4 -Liganden C (d^2 -Nb), dessen leichte Verzerrung möglicherweise durch die unterschiedlichen Liganden am Nb-Atom verursacht wird, erklärt werden. Eine deutlich stärkere Unsymmetrie in den Metall-Heterocyclobutadien-Abständen findet man zumindest für die C-Atome des mit 2 vergleichbaren 5^[6]. Die Einebnung der P-Atome des cyclo-P_4^{2-} -Liganden

in 2 wäre mit der für $\text{Li}^+\text{C}_4\text{H}_4^{2-}$ berechneten Geometrie^[3] in Einklang. Die Wade/Mingos-Zählregeln^[7] ergeben für die leicht verzerrte quadratische P_4Nb -Pyramide von 2 sieben Gerüstelektronenpaare, d.h. es handelte sich um eine Struktur vom *nido*-Typ.



Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall konnte bislang nicht von 4a, sondern nur vom Tripeldeckerkomplex $[(\text{Cp}'\text{Nb})_2(\text{P}_6)]$ 4b (dunkelrote Kristalle, $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$, NMR-Daten siehe^[4]), dessen Decks planar und parallel zueinander angeordnet sind, erhalten werden^[8]. Bemerkenswertester Strukturteil des 26-Valenzelektronen-Komplexes 4b^[5b] (Abb. 2) ist das *cyclo-P*₆-Mitteldeck, das

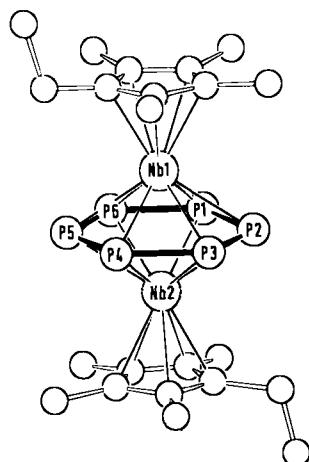
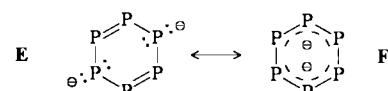
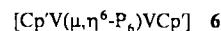


Abb. 2. Struktur von 4b im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Nb1-Nb2 2.791(2), Nb1-P1 2.581(5), Nb1-P2 2.573(6), Nb1-P3 2.619(5), Nb1-P4 2.581(5), Nb1-P5 2.574(5), Nb1-P6 2.630(5), Nb2-P1 2.585(5), Nb2-P2 2.567(6), Nb2-P3 2.620(5), Nb2-P4 2.579(5), Nb2-P5 2.578(6), Nb2-P6 2.628(5), P1-P2 2.241(10), P2-P3 2.181(9), P3-P4 2.149(9), P4-P5 2.243(9), P5-P6 2.157(9), P6-P1 2.140(9), Nb1(2)-Cp'(Zentrum) 2.080(2.072), Nb1(2)-P₆(Zentrum) 1.395(1.396), P1-P2-P3 120.6(3), P2-P3-P4 118.3(3), P3-P4-P5 120.5(3), P4-P5-P6 121.0(3), P5-P6-P1 118.8(3), P6-P1-P2 120.7(3), Nb1-P-Nb2 64.1(1)–65.8(1) (Mittelwert 65.1), Cp'(Zentrum)-Nb1(2)-Nb2(1) 179.4 (178.5), P₆(Zentrum)-Nb1(2)-Cp'(Zentrum) 179.4 (178.1), Nb1-P₆(Zentrum)-Nb2 179.1. Die Abbildung zeigt eines der beiden rotationsfehlgeordneten Konformere.

man sich formal aus zwei allylartigen P_3^2 -Bausteinen zum cyclo-P_6^{2-} -Liganden F zusammengesetzt denken kann. Die



P-P-Abstände lassen sich in zwei längere ($\text{P1-P2} = 2.241(10)$, $\text{P4-P5} = 2.243(9)$ \AA) und vier kürzere (2.140(9)–2.181(9), Mittelwert = 2.157 \AA) einteilen. In Einklang damit sind die Abstände Nb1(2)-P3 mit 2.619(5) und 2.620(5) sowie Nb1(2)-P6 mit 2.630(5) und 2.628(5) \AA deutlich länger als die übrigen acht Nb-P-Abstände (2.567(6)–2.585(5), Mittelwert = 2.577 \AA). Für 4b bietet sich somit die Formulierung als $[\text{Cp}'\text{Nb}(\mu, \eta^3, \eta^3\text{-P}_6)\text{NbCp}']$ an. Eine solche Verzerrung wird auch für den 26-Valenzelektronen-Komplex $[(\text{CpV})_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$ mit C_6H_6 als 2×3 -Elektronenligand diskutiert^[9]. Möglicherweise können die bei 6^[10] gefundenen Un-



terschiede in den P-P-Bindungen (zwei kürzere, vier längere) im Sinne einer Bevorzugung der mesomeren Grenzstruktur E interpretiert werden. LCAO-MO-Berechnungen^[11] für die Reihe *cyclo-P_n²⁻* ($n = 0, 2, 4, 6$) ergeben für *cyclo-P₆²⁻* (idealisierte Symmetrie 6/mmm) die größte Stabilität.

Mit der Synthese von **2** und **4** wurde eine weitere Brücke von der Molekül- zur Festkörperchemie der Polyphosphide^[12] geschlagen.

Arbeitsvorschriften

Eine Lösung von 400 mg (1.18 mmol) **1** [13] und 150 mg (1.21 mmol) P₄ in 250 mL Hexan wird bei Raumtemperatur 7 min mit UV-Licht (150 W Quecksilberhochdrucklampe, Quarzlampen GmbH Hanau) bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölumpenvakuum wird der Rückstand bei ca. -50 °C säulenchromatographisch an silanisiertem Kieselgel (Merck, Korngröße 63–200 µm, Säule 100 × 3 cm) aufgetrennt. Mit Petrolether eluiert man unumgesetztes **1** (50 mg, 12%) als rotorange Fraktion. Die nachfolgende gelbe Fraktion enthält neben **2** geringe Mengen an **4a** (Rohausbeute 69 mg, davon ca. 5% **4a**), das durch zweimaliges Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Hexan (1/1) abgetrennt wird. Ausbeuten: 12 mg (3% bezogen auf umgesetztes **1**) gelbe Kristalle von **2** und 1 mg (0.15%) dunkelrote Nadeln von **4a** [8]. Mit Toluol als Eluens erhält man eine pinkfarbene Fraktion, die am Ende einer grünen überlagert wird. Eine zweite chromatographische Trennung (Al₂O₃ basisch, Aktivitätstufe II, Säule 25 × 3 cm, wassergekühlt) mit Petrolether/Toluol (10/1) ergibt eine pinkfarbene Fraktion (Rohausbeute: 25 mg, 4%). Nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan (2/1, ca. -78 °C) erhält man 10 mg (1.5%) reines mikrokristallines, pinkfarbenes **3**. Toluol eluiert noch Spuren einer grünen Fraktion, deren genaue Zusammensetzung bisher nicht geklärt werden konnte. Bei beiden chromatographischen Trennungen tritt teilweise Zersetzung unter Bildung brauner Rückstände auf.

Eingegangen am 18. Mai 1989 [Z 3346]

CAS-Registry-Nummern:

1, 80432-28-6; **2**, 122647-47-6; **3**, 122647-48-7; **4a**, 122647-49-8; **4b**, 122647-50-1; **C**, 10544-46-4.

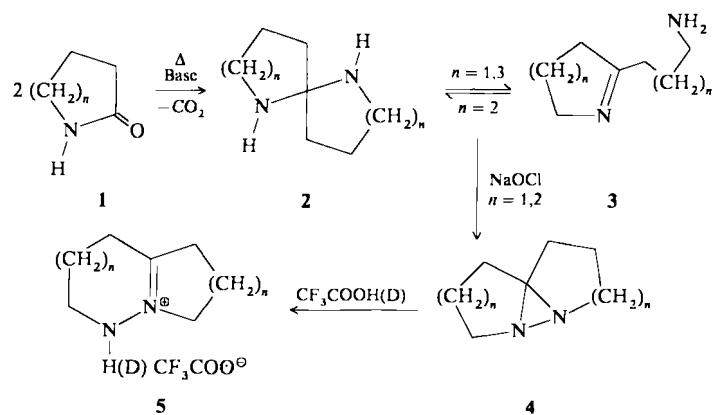
- [1] Übersichten: O. J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.* 6 (1987) 1; M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Polyhedron* 6 (1987) 351.
- [2] Neueste Übersicht: G. Maier, *Angew. Chem. 100* (1988) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 309; für theoretische Untersuchungen über *cyclo-P₄* siehe G. Ohanessian, P. C. Hiberty, J.-M. Lefour, J.-P. Flament, S. S. Shaik, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2219.
- [3] B. A. Hess Jr., C. S. Ewig, L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 5869.
- [4] ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, 85proz. H₃PO₄ ext.): **2** (333 K, CDCl₃): δ = 89.2(s); **2** (223 K, CD₂Cl₂): AMX₂-Spinsystem (A, M = P2, P4, X = P1, P3), δ(P_A) = 133.3(i), ¹J(AX) = 313 Hz, δ(P_M) = 76.8(t), ¹J(MX) = 248 Hz, δ(P_X) = 53.0(dd); **3** (293 K, CDCl₃): δ = 290.0(s); **4a,b** (293 K, CDCl₃): δ = 123.2(s), 126.0(s). - ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 293 K, TMS int.): **2**: δ = 2.37(s); **3**: δ = 2.10(s); **4a**: δ = 1.50(s); **4b**: δ = 1.49(s, 24H), 1.76(q, 4H), 0.62(t, 6H), ³J(HH) = 7.4 Hz. - IR (Hexan): ν(CO) [cm⁻¹]: **2**: 1997(s), 1957(s); **3**: 1932(s, br). - EI-MS von **2** (70 eV, 150 °C): m/z 408 (M⁺, 15%), 380 (M⁺ - CO, 28), 352 (M⁺ - 2 CO, 66), 124 (P₂⁰, 24), 62 (P₂⁰, 11), 28 (CO⁰, 100) sowie weitere Bruchstücke. - EI-MS von **3** (70 eV, 160 °C): m/z 636 (M⁺, 3%), 608 (M⁺ - CO, 22), 580 (M⁺ - 2 CO, 100) sowie weitere Bruchstücke, aber keine P_x-Fragmente.
- [5] a) **2** kristallisiert orthorhombisch, P2₂2₁; a = 8.9833(3), b = 20.7335(7), c = 8.7097(4) Å; Z = 4; 1958 unabhängige Reflexe (Mo_{Kα}; 1.5° < θ < 27°), davon 1836 beobachtet mit I ≥ 2 σ(I); 188 Parameter, R = 0.023. R_w = 0.029 [5c]; b) **4b** kristallisiert monoklin; P2₁/n; a = 9.006(1), b = 20.442(2), c = 15.243(1) Å, β = 94.34(1)°; Z = 4; 3271 unabhängige Reflexe (Mo_{Kα}; 1.5° < θ < 25°), davon 2140 beobachtet mit I ≥ 2 σ(I); 280 Parameter, R = 0.064, R_w = 0.064 [5c]; c) Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit dem Programmsystem SHELLX 76, SHELLXS 86. Im Kristall von **4b** ist der Nb₂-gebundene Cp'-Ring so orientiert, daß die Ethylgruppe mit 55% bzw. 45% Wahrscheinlichkeit zwei benachbarte Positionen besetzt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53948, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] P. Binger, B. Biedenbach, R. Myntt, C. Krüger, P. Betz, M. Regitz, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1219; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1157.
- [7] Siehe beispielsweise K. Wade, *Adv. Inorg. Chem.* 18 (1976) 1; D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 311.
- [8] In ca. 23% Ausbeute bilden sich thermisch **4a** und **4b** bei der Umsetzung von [RNb(CO)₄] (R = Cp* bzw. Cp') und P₄ in Dekalin bei ca. 170 °C (ca. 4 h); O. J. Scherer, J. Vondung, R. Winter, unveröffentlicht.

- [9] K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 237, zit. Lit.
- [10] O. J. Scherer, J. Schwab, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Chem. Ber.* 121 (1988) 443.
- [11] H. G. von Schnerring, T. Meyer, W. Höhne, W. Schmettow, U. Hinze, W. Bauhofer, G. Kliche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 553 (1987) 261; für Extended-Hückel-MO-Berechnungen bei Tripeldeckerkomplexen mit *cyclo-P₄*-Mitteldeck siehe W. Tremel, R. Hoffmann, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2030; E. D. Jemmis, A. C. Reddy, *Organometallics* 7 (1988) 1561; Sandwichkomplexe: M. C. Kerins, N. J. Fitzpatrick, M. T. Nguyen, *Polyhedron* 8 (1989) 1135.
- [12] H. G. von Schnerring, W. Höhne, *Chem. Rev.* 88 (1988) 243.
- [13] W. A. Herrmann, W. Kalcher, H. Biersack, I. Bernal, M. Creswick, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3558.

Die ersten tricyclischen Diaziridine – ein einfacher Syntheseweg **

Von Sergej N. Denisenko, Eva Pasch und Gerd Kaupp *

Diaziridine interessieren im Hinblick auf Antikrebsmittel^[1] und Psychopharmaka^[2]. Zahlreiche bicyclische Vertreter wurden beschrieben^[3], jedoch sind tricyclisch kondensierte Diaziridine bisher unbekannt. Wir berichten hier über einfache Synthesen von **4a** und **4b** sowie deren Ringöffnung zu bicyclischen protonierten Azomethiniminen.



a: n = 1, b: n = 2, c: n = 3

Werden die Lactame **1** mit LiOH, NaOH oder CaO erhitzt, so entstehen bei genauer Einhaltung der Reaktionsbedingungen in einer komplexen Reaktion unter CO₂-Abspaltung die Spiroaminale/Iminoamine **2/3** in mittlerer bis guter Ausbeute, die sich durch Destillation reinigen lassen^[4–6]. Wegen der billigen Ausgangsstoffe handelt es sich um einen attraktiven präparativen Zugang zu **2/3**. Nebenprodukte sind Olefine und Teer sowie bei **2b** 2-Methylpiperidin^[7]. Die plausiblen Gleichgewichte **2/3** liegen gemäß den NMR-Spektren (Tabelle 1) in CDCl₃ und D₂O entweder ganz auf der rechten (**3a,c**) oder ganz auf der linken Seite (**2b**). Nur **3c** wird zum Diaminoketon (82% **6** bei 25 °C in D₂O) hydrolysiert – vermutlich aufgrund von Ringspannungseffekten. Semiempirische AM1-Rechnungen^[8] ergeben für die Isome-

[*] Prof. Dr. G. Kaupp, Dr. S. N. Denisenko^[†], Dipl.-Chem. E. Pasch
Fachbereich Chemie – Organische Chemie I – der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

[†] Ständige Adresse:

Fachbereich TOONS, Institut für chemische Technologie
Prospekt Gagarina 8, SU-320640 Dnepropetrowsk (UdSSR)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Bundesminister für Forschung und Technologie (Projekt 10 IVS 325) und dem DAAD (1988–1989 Stipendium für S. N. D.) gefördert.