

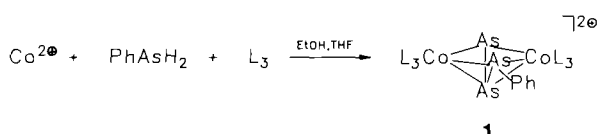
- [11] J. N. Israelachvili: *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London 1985, S. 75–78.
- [12] Man könnte argumentieren, daß Benzol als Lösungsmittel ebenso den Übergangszustand durch Kation- π -Wechselwirkungen stabilisieren sollte. Während jedoch das Wirtmolekül eine perfekte Anordnung der π -Systeme erzwingt, hat Benzol als Lösungsmittel bei der Bildung des Übergangszustands nicht unbedingt die richtige Orientierung.
- [13] L. Pauling, *Chem. Eng. News* 24 (1946) 1375–1377; *Nature* 161 (1948) 707–709; J. Kraut, *Science* 242 (1988) 533–540.
- [14] Übersichtsartikel über SAM-Reaktionen: G. L. Cantoni, *Annu. Rev. Biochem.* 44 (1975) 435–451; S. K. Shapiro, F. Schlenk: *Transmethylation and Methionine Biosynthesis*, University of Chicago Press, Chicago 1964; H. W. Liu, C. T. Walsh in Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Wiley, New York 1987, S. 959–1025; siehe auch [5], S. 851–863.

Die Azid-Homologen Et-PPP und Ph-AsAsAs als bifacial koordinierte Liganden in Tripod-Cobaltkomplexen: Synthese, Struktur und Moleküldynamik**

Von Annette Barth, Gottfried Huttner*, Martin Fritz und Laszlo Zsolnai

Professor Luigi Sacconi gewidmet

Aus Untersuchungen von L. Sacconi et al.^[1] ist bekannt, daß Tripod-Metallkomplexfragmente (tripod)M (tripod = $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) sich in besonderer Weise für die Stabilisierung ungewöhnlicher Liganden eignen. Beim Versuch, Tripod-Cobaltkomplexfragmente zum Aufbau von Arsinidenkomplexen^[2] zu nutzen^[3], erhielten wir zunächst unerwartet Komplexe vom Typ $[(\text{tripod})\text{Co}-\mu_2-(\eta^3\text{-PhAs}_3)\text{-Co}(\text{tripod})]^{2+}$ **1**, welche das Azid-homologe Teilchen PhAs_3 enthalten.



Der kationische Komplex **1** bildet sich bei der Umsetzung von $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit PhAsH_2 in Gegenwart von Tripod. Die Reaktion ist von Gasentwicklung begleitet. Nach Einengen der schwarzen Reaktionslösung kristallisiert **1** als BF_4^- -Salz innerhalb von drei Tagen in Ausbeuten um 50%.

$\text{1-(BF}_4)_2$ zeigt im Felddesorptions-Massenspektrum das für das Dikation **1** erwartete Signal mit m/z 834. Im ^1H -NMR-Spektrum von $\text{1-(BF}_4)_2$ findet man die dem organischen Baustein entsprechenden Signale im erwarteten Integralverhältnis. Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt ein breites Signal bei $\delta = 25.4$ für die Tripodliganden auf. Den Beweis für die Identität von **1** liefert die Röntgenstrukturanalyse^[4] (Abb. 1).

Die As-As-Abstände belegen, daß zwischen den terminalen Arsenzentren As1 und As3 keine direkte Bindung besteht. Im Vergleich zu dem kürzlich beschriebenen, monofacial koordinierten Ph_2As_3 in $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-Ph}_2\text{As}_3)]$ (As-As-Abstände 236 pm)^[5] sind die bindenden As-As-Ab-

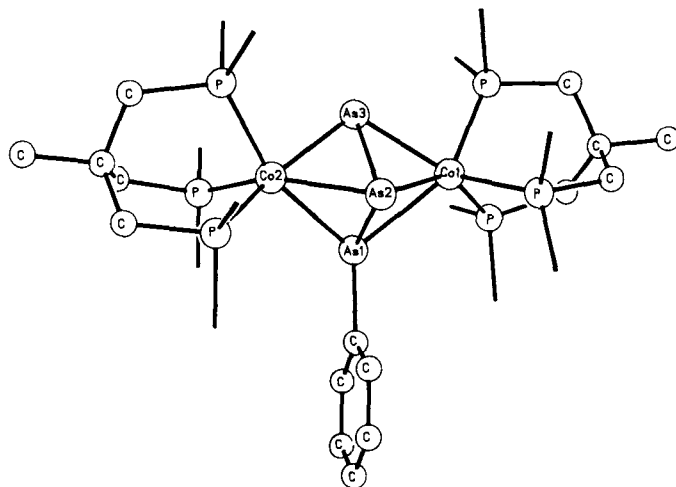
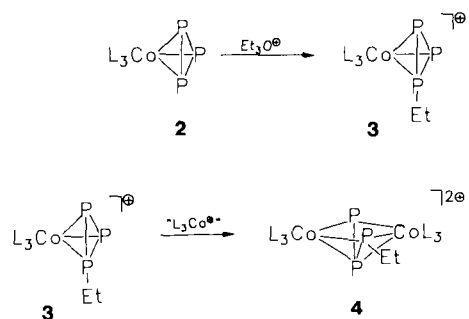


Abb. 1. Struktur von $\text{1-(BF}_4)_2$ im Kristall (Phenylringe der Tripodliganden nicht gezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Co-P 220.3, 228.5, Co1-As1 261.3, Co2-As1 255.5, Co1-As2 242.3, Co2-As2 245.0, Co1-As3 238.1, Co2-As3 234.4, As1-As2 240.3, As2-As3 247.6, As1...As3 283.0; As1-As2-As3 72.0 (Abweichung maximal 0.7 Einheiten bzgl. der letzten Dezimalstelle).

stände in **1** aufgeweitet. Trotz der bifacialen Koordination des PhAs_3 -Liganden in **1** ist der Mittelwert der As-As-Abstände kürzer als eine As-As-Einfachbindung^[6].

Der Versuch, die zu **1** analoge Phosphorverbindung mit PhPH_2 als Quelle für den PhP_3 -Liganden herzustellen, führte bislang nicht zum Erfolg. Das zu **1** analoge Dikation **4** $[(\text{tripod})\text{Co}-\mu_2-(\eta^3\text{-EtP}_3)\text{-Co}(\text{tripod})]^{2+}$ konnte jedoch auf einem Umweg synthetisiert werden. Die Umsetzung von **2**^[7]



mit Me_3O^+ zu $[(\text{tripod})\text{Co}(\eta^3\text{-MeP}_3)]^+$ ist bekannt^[8]. Analog reagiert **2** mit Et_3O^+ zu **3**, das sich mit $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Tripod zu **4-(BF}_4)_2 umsetzt, welches zunächst als mikrokristallines, analysenreines Solvens-Addukt $\text{4-(BF}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ anfällt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Umkristallisieren aus $\text{THF/CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ als Solvens-Addukt $\text{4-(BF}_4)_2 \cdot 0.5\text{THF}$. Die Röntgenstrukturanalyse beweist die analoge Struktur von **1** und **4**^[4].**

Der Abstand P1-P3 (262 pm) belegt den offenen Bau der EtP_3 -Einheit in **4**. Die P-P-Abstände im EtP_3 -Liganden sind im Mittel kürzer als eine P-P-Einfachbindung^[9]; die Verteilung von kurzen und langen Abständen in der EtP_3 -Einheit von **4** entspricht nicht der Verteilung der As-As-Abstände in der PhAs_3 -Einheit von **1** (Abb. 1 und Abb. 2). Damit liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei den bifacial koordinierten Liganden RX_3 ($\text{X} = \text{As}, \text{P}$) um fluktuierende Systeme handelt. Diese Vermutung wird durch die Temperaturabhängigkeit des ^{31}P -NMR-Spektrums von $\text{4-(BF}_4)_2$ bestätigt. Bei 293 K beobachtet man ein breites Signal für die Phosphorzentren der Tripodliganden ($\delta = 17.8$), das bei 221 K in

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. A. Barth, Dipl.-Chem. M. Fritz, Dr. L. Zsolnai
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) gefördert.

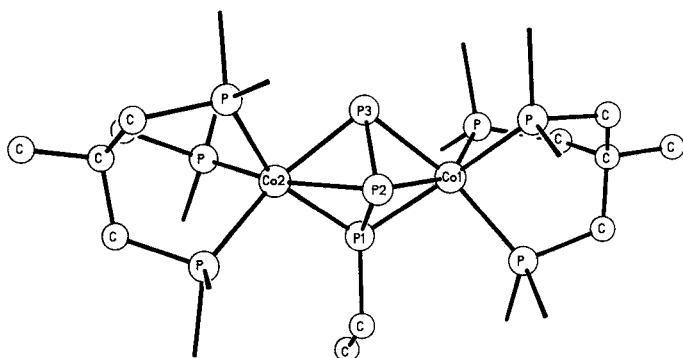
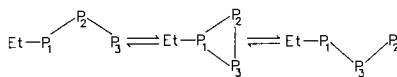


Abb. 2. Struktur von 4-(BF₄)₂ · 0.5 THF im Kristall (Phenylringe nicht gezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Co-P (tripod) 219.0–233.6, Co1-P1 221.4, Co2-P1 218.9, Co1-P2 243.7, Co2-P2 239.3, Co1-P3 228.9, Co2-P3 229.9, P1-P2 221.1, P2-P3 211.0, P1...P3 262.0; P1-P2-P3 74.1 (Standardabweichungen maximal eine Einheit bzgl. der letzten Dezimalstelle).

drei nahe beieinanderliegende Singulets ($\delta = 28.8, 16.4, 8.1$) aufspaltet. Das für den EtP₃-Liganden bei 293 K beobachtete breite Signal ($\delta = 158$) wird bei 221 K zu einem breiten Dublett ($\delta = 178$), zusätzlich treten bei $\delta = 260$ ein Dublett ($^1J(\text{PP}) = 300$ Hz) und bei $\delta = -270$ ein Triplett ($^1J(\text{PP}) = 300$ Hz) auf. Diese beiden neuen Signale koaleszieren beim Erwärmen der Probe reversibel, sind allerdings bei Raumtemperatur nicht zu sehen. Der Grenzfall des schnellen Austausches beider Phosphorzentren, der zu einem scharfen Signal bei $\delta = -5$ führen sollte, kann nicht beobachtet werden, da die Probe nicht unzersetzt auf die erforderliche Temperatur erwärmt werden kann. Das Tieftemperaturspektrum entspricht einer statischen Struktur von 4 im Sinne von Abbildung 2. Mit zwei nahezu gleichen $^1J(\text{PP})$ Kopplungskonstanten (300 Hz) ist das Dublett bei $\delta = 260$ dem terminalen Phosphor P3 zuzuordnen, das Triplett bei $\delta = -270$ entspricht dem „mittelständigen“ P2-, das Dublett bei $\delta = 178$ dem ethylsubstituierten P1-Atom.

Drei Signale für die Phosphorzentren der Tripodliganden entsprechen der unterschiedlichen Umgebung dieser Atome in der statischen Struktur (Abb. 2). Die Koaleszenz der Signale von P2 und P3 in 4 belegt den dynamischen Austausch der beiden unsubstituierten Phosphorzentren des EtP₃-Liganden (Schema 1). Das P1 zuzuordnende Signal bleibt während der Koaleszenz nahezu unverändert. Dies bedeutet, daß P1 im zeitlichen Mittel des Austausches eine ähnliche chemische Umgebung aufweist wie in der statischen Struktur.

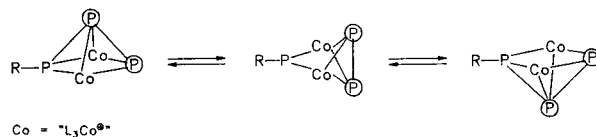


Schema 1. Austausch von P2 und P3 über einen dreigliedrigen Ring.

Die beobachtete Dynamik läßt sich mit einem Modell erklären, in dem die Phosphorzentren P2 und P3 durch intermediäre Bildung eines dreigliedrigen Ringes ihre Plätze vertauschen (Schema 1). Die Existenz monofacial koordinierter *cyclo*-RP₃-Liganden ist belegt^[8], auch in 3 liegt ein *cyclo*-EtP₃-Ligand vor, wie aus dem ³¹P-NMR-Spektrum (siehe Experimentelles) folgt. Die Bevorzugung der offenen Geometrie bifacial koordinierter RP₃-Liganden läßt sich in einem einfachen Bild deuten, das auf die Analyse von Tripel-deckerkomplexen durch R. Hoffmann et al.^[10] und auf die spezielle Analyse von (tripod)M-Systemen durch L. Sacconi et al.^[11] zurückgreift.

In einem 32-Valenzelektronen-Tripeldeckerkomplex [(tripod)Co-μ₂-(η³-P₃)Co(tripod)]⁺ ist bei C₃-Symmetrie der P₃-

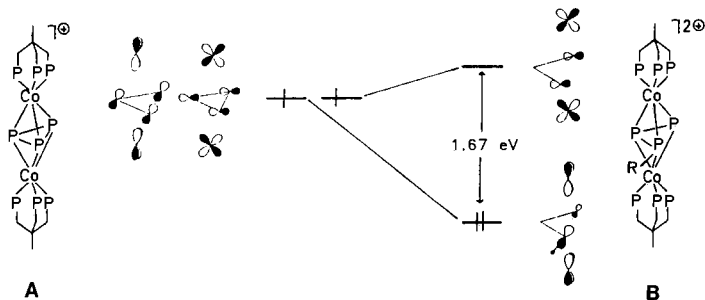
Einheit das mit zwei Elektronen zu besetzende HOMO zweifach entartet. Die damit zu erwartende Jahn-Teller-Verzerrung ist für das isoelektronische System [(tripod)Ni-μ₂-(η³-P₃)Rh(tripod)]²⁺ belegt^[11], in dem deutlich unterschiedliche P-P-Bindungen im P₃-Ring beobachtet werden. Die idealisierte quadratisch-pyramidale Struktur von 1 und 4 entspricht mit 14 Gerüstelektronen den Clusterzählregeln^[12].



Schema 2. Gerüstumlagerung von 4.

Die beobachtete Dynamik beschreibt ein Umlagerungsmuster quadratisch-pyramidaler Cluster^[13]. Das Äquivalent in der Organischen Chemie ist die Umwandlung des tricyclischen Carbenium-Ions (CH)₃⁺ in ein quadratisch-pyramidales Carbenium-Ion^[14].

4 läßt sich von [(tripod)Co-μ₂-(η³-P₃)Co(tripod)]⁺ formal durch Addition einer Et⁺-Gruppe an ein freies Elektronenpaar von *cyclo*-P₃ ableiten; beide Komplexe sind damit isoelektronisch. Die Symmetrie in 4 ist jedoch durch die Ethylgruppe gestört, so daß die mit zwei Elektronen zu besetzenden Orbitale nicht mehr entartet sind. Durch vollständige Öffnung einer P-P-Bindung des Ringes wird das tieferliegende dieser beiden Orbitale soweit stabilisiert, daß die diamagnetische Spezies mit der für 4 gefundenen Struktur resultiert (Schema 3).



Schema 3. Deutung der Geometrie von 4 (B). Die EHT(Extended-Hückel-Typ)-Modellierung zeigt die Aufhebung der Entartung der HOMO's im 32-Elektronen-Tripeldecker [(tripod)Co-μ₂-(η³-P₃)Co(tripod)]⁺ A durch Addition von R⁺ (R = H) und Öffnung des P₃-Ringes B[17]. Die Geometrie von A wurde entsprechend [(tripod)Co-μ₂-(η³-P₃)Co(tripod)]²⁺ [1], die von B entsprechend der von 4 modelliert.

Ein dynamischer Prozeß, wie in Schema 1 formuliert, kann in 4 auch dann ablaufen, wenn der geschlossene Ring mit annähernd gleichen Bindungslängen Übergangszustand und nicht Zwischenverbindung ist. In den isoelektronischen Komplexen mit *cyclo*-P₃ kann dagegen ein Übergangszustand mit gleichen Bindungslängen nicht auftreten^[15]. Über die Dynamik von potentiell Jahn-Teller-aktiven *cyclo*-P₃-Komplexen ist nach unserem Wissen nichts bekannt; man weiß aber, daß das zu 4 isoelektronische System mit As₂S anstelle von EtP₃ im Festkörper offene As₂S-Gruppen enthält^[16].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter N₂ in frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. NMR: Lösungsmittel CD₂Cl₂; ¹H-NMR (200 MHz), ³¹P-NMR (81 MHz, Standard: P(OMe)₃ ($\delta = 139$) extern), Gerät: Bruker AC-200. Massenspektren: Finnigan MAT 8230.

1: Äquimolare Mengen Tripod (624 mg, 1 mmol) in 25 mL THF und $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (340 mg, 1 mmol) in 15 mL EtOH werden gemischt. Zu der orangefarbenen Lösung tropft man 0.15 mL (1 mmol) PhAsH_2 in 5 mL THF bei Raumtemperatur unter Rühren zu. Dabei ist sofort ein Farbumschlag nach schwarz, begleitet von Gasentwicklung, zu beobachten. Nach 2 h wird über silanisierter Kieselgel filtriert und die Lösung auf die Hälfte eingengt. Innerhalb von 3 d bilden sich schwarzgrüne, analysenreine Kristalle von $4\text{-(BF}_4)_2$. (Dabei ist es wichtig, das Kristallisationsgefäß mit einem Gummistopfen zu verschließen, der durch langsame Quellen die Lösungsmittelmenge weiter reduziert). $M = 1842.3 \text{ g mol}^{-1}$, $\text{C}_{88}\text{H}_{83}\text{P}_6\text{Co}_2\text{As}_3\text{B}_2\text{F}_8$, Ausbeute 460 mg (50% bezogen auf eingesetztes Co^{2+}). FD-Massenspektrum: m/z 1536 ($M^+ - \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2 - \text{Ph}$), m/z 834 (M^{2+}). $^1\text{H-NMR}$ (293 K): $\delta = 1.76$ (CH_3 , 6H), 2.76 (CH_2 , 12H), 6.8–7.35 (Ph, 66H); $^{31}\text{P-NMR}$ (293 K): $\delta = 25.4$.

3: Zu einer Suspension von 340 mg 2 [7] in 50 mL CH_2Cl_2 gibt man $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ im Überschuß zu. Die Farbe ändert sich innerhalb von 2 h von Gelb nach Tieftrot, und 2 geht dabei vollständig in Lösung. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein ölig-roter Rückstand, der drei- bis viermal mit je 10 mL EtOH und anschließend mit Petroether gewaschen wird. Trocknung im Hochvakuum liefert 3 als analysenreines rotes Pulver. $M = 892.3 \text{ g mol}^{-1}$, $\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{P}_6\text{CoBF}_4$, Ausbeute: 310 mg (79% bezogen auf 1). FD-Massenspektrum: m/z 805 (M^+). $^1\text{H-NMR}$ (293 K): Tripod: $\delta = 2.58$ (CH_2 , 6H), 1.82 (CH_3 , 3H), 7.1–7.3 (Ph, 30H); Ethyl: 1.34 (CH_3 , dt, $^3J(\text{PH}) = 25 \text{ Hz}$, 3H); 2.80 (CH_2 , $^2J(\text{PH}) = 4.7 \text{ Hz}$, 2H); $^{31}\text{P-NMR}$ (293 K): $\delta = 33.1$ (s, 3 P), -103 (t, $^1J(\text{PP}) = 360 \text{ Hz}$), -339.4 (d, $^1J(\text{PP}) = 360 \text{ Hz}$).

4: 300 mg (0.33 mmol) 3 werden in 30 mL CH_2Cl_2 gelöst. Dazu gibt man eine Mischung äquimolarer Mengen $[\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (113 mg, 0.33 mmol) in 10 mL EtOH und Tripod (205 mg, 0.33 mmol) in 10 mL THF unter Rühren zu. Die zunächst rote Lösung färbt sich langsam dunkelbraun. Man rührt 1 h, filtriert über silanisierter Kieselgel und überschießt die Lösung mit 30 mL Et_2O . Nach 14 h hat sich bei Raumtemperatur ein mikrokristalliner Niederschlag von 4 als Addukt mit 2 EtOH gebildet. Ausbeute 260 mg (39% bezogen auf 3). $M = 1754.9 \text{ g mol}^{-1}$, $\text{C}_{88}\text{H}_{89}\text{P}_6\text{O}_2\text{Co}_2\text{B}_2\text{F}_8$, korrekte C,H,P-Analyse. FD-Massenspektrum: m/z 1488 (M^+ , (tripod, Co_2EtP_3) $^+$), m/z 1460 ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), m/z 744 (M^{2+}). $^1\text{H-NMR}$ (293 K): Tripod: $\delta = 1.65$ (CH_3 , 6H); 2.53 (CH_2 , 12H), 7.0–7.3 (Ph, 60H); Ethyl: $\delta = -0.16$ (CH_2 , 2H), 1.79 (CH_3 , 3H). $^{31}\text{P-NMR}$ (293 K): Tripod: $\delta = 17.8$ ($b_{1/2} = 70 \text{ Hz}$), EtP_3 : $\delta = 158$; (221 K): Tripod: $\delta = 28.8$, 16.4, (8.1 $b_{1/2} = 100 \text{ Hz}$), EtP_3 : $\delta = 260$ ($b_{1/2} = 120 \text{ Hz}$); d, $^1J(\text{PP}) = 300 \text{ Hz}$, 178; $b_{1/2} = 180 \text{ Hz}$; d, $^1J(\text{PP}) = 280 \text{ Hz}$, -270 ($b_{1/2} = 100 \text{ Hz}$); (t, $^1J(\text{PP}) = 300 \text{ Hz}$). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Umkristallisieren aus $\text{THF}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ als $4\text{-(BF}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ THF}$.

Eingegangen am 15. Februar 1990 [Z 3800]

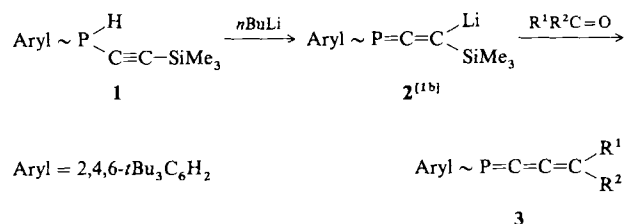
- [1] M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* 94 (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 330.
- [2] Die Bezeichnung Arsiniden wird hier anstelle der IUPAC-Bezeichnung Arsandiyl verwendet.
- [3] G. Huttner, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 585; G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986).
- [4] $[\text{1} \cdot (\text{BF}_4)_2]$: $a = 14.091$ (6), $b = 23.099$ (7), $c = 28.326$ (9) Å, $\beta = 108.25$ (3)°, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $R_1 = 12.26$, $R_2 = 10.3$. $[\text{4} \cdot (\text{BF}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ THF}]$: $a = 14.202$ (6), $b = 14.901$ (6), $c = 23.491$ (8) Å, $\alpha = 96.36$ (3), $\beta = 102.43$ (3), $\gamma = 109.32$ (3)°, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $R_1 = 13.18$, $R_2 = 12.43$. Messung auf Nicolet-(Syntex)-P3-Diffraktometer, Graphitmonochromator, MoK_α -Strahlung, Lösung und Verfeinerung (Rigid-Group-Verfeinerung von Ph und BF_4) der Strukturen mit dem Programmsystem SHELXTL (G. Sheldrick, *SHELXTL Plus*, Göttingen 1988). Wegen schlechter Kristallqualität und Fehlordnung sowohl der Anionen als auch des Lösungsmittels bei 4 konnten die Strukturen nur bis zu den genannten R-Werten verfeinert werden. Weitere Informationen zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 54433, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] J. R. Harper, M. E. Fountain, A. L. Rheingold, *Organometallics* 8 (1989) 2316.
- [6] K. Hedberg, E. W. Hughes, J. Waser, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 369.
- [7] M. Di Vaira, C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2550.
- [8] G. Cappozzi, L. Chiti, M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1799.
- [9] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* 1965, 4789.
- [10] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3219.
- [11] C. Bianchini, M. Di Vaira, A. Meli, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1448; siehe auch: H. Brunner, U. Klement, W. Meier, J. Wachter; O. Serhadle, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* 335 (1987) 339.
- [12] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1.
- [13] T. Fässler, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 381 (1990) 391, zit. Lit.
- [14] S. Masamune, M. Sahai, U. Oma, A. J. Jonas, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8956; W. Stohrer, R. Hoffmann, *ibid.* 94 (1972) 1661.

- [15] R. E. Stanton, I. W. McIver, Jr., *Acc. Chem. Res.* 7 (1974) 72.
- [16] M. Di Vaira, F. Mani, S. Moneti, M. Peruzzini, L. Sacconi, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2230.
- [17] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1397; R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *ibid.* 36 (1962) 2179; *ibid.* 36 (1962) 483; *ibid.* 37 (1962) 2872. Koeffizienten für C, H, O, P, Co: J.-F. Halet, R. Hoffmann, J.-Y. Saillard, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1695; J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3219.

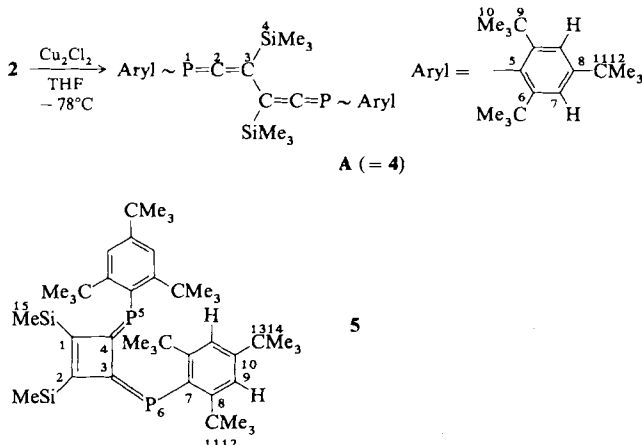
Ein 1,6-Diphospha-1,2,4,5-hexatetraen, Synthese und Ringschlußreaktionen zu Cyclobutenen

Von Gottfried Märkl*, Peter Kreitmeier, Heinrich Nöth und Kurt Polborn

Vor kurzem berichteten wir über das Trimethylsilylethynylphosphan **1**^[1] und seine Metallierung zur Lithiumverbindung **2** sowie über deren Bedeutung für die Synthese von Phosphacumulenen. So wurden z. B. die Phosphabutatriene **3** durch Umsetzung von **2** mit Carbonylverbindungen in einer Wittig-Peterson-Reaktion^[2] dargestellt.



Wir fanden nun, daß sich **2** formal im Sinne der Umsetzung von Vinylcarbenoiden mit Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} (Bildung von Butatrienen) nach G. Köbrich^[3] bei -78°C in THF mit Cu_2Cl_2 radikalisch oxidativ kuppeln läßt. Hierbei werden drei Produkte, **4** (farblose Kristalle, $\text{Fp} = 131\text{--}133^\circ\text{C}$, $^{31}\text{P-NMR}$ (101.26 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$): $\delta = 45.07$), **5** (gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 145\text{--}147^\circ\text{C}$ (Zers.), $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 164.91$) und **6** (rote Nadeln, $\text{Fp} = 187^\circ\text{C}$ (Zers.), $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 131.9$) erhalten, die nach den Massenspektren (m/z 747.2) die Summenformel $\text{C}_{46}\text{H}_{76}\text{P}_2\text{Si}_2$ des primär erwarteten Kupplungsproduktes **A** haben (Positionsbezeichnung ist willkürlich).



[*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. P. Kreitmeier
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg
Prof. Dr. H. Nöth, Dr. K. Polborn
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München