

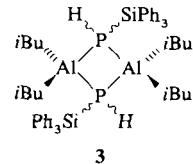
$^{31}\text{P}(2\text{-Se(c,d)})$ 654.5 Hz, 19.37 (s, 2 P, $\text{Ph}_4\text{P}^{\oplus}$); $^{77}\text{Se-NMR}$ (DMF, bezogen auf Me_2Se): δ = 1073 (d, 2Se, Se(a)), 1210 (d, 2Se, Se(b)), 993 (d, 2Se, Se(c,d)), 2288 (s, 1Se, Se(f)).

Eingegangen am 13. Juni 1990 [Z 4013]

- [1] a) M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* 100 (1990) 223; b) M. Kanatzidis, *Comments Inorg. Chem.* 10 (1990) 161; c) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgeni, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1277; d) H. G. Gysling in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Wiley, New York 1986, S. 679; e) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 56.
- [2] J. G. Brennan, T. Siegrist, S. M. Stuczynski, M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9240.
- [3] a) W. A. Flomer, S. C. O'Neal, W. T. Pennington, D. Jeter, A. W. Cordes, J. W. Kolis, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1702; b) W. A. Flomer, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3682.
- [4] a) O. J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.* 6 (1987) 1; b) O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Organometallics* 8 (1989) 841; c) M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Polyhedron* 6 (1987) 351; d) P. T. Wood, J. D. Woollins, *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)* 11 (1986) 358; e) A. J. DiMaio, A. L. Rheingold, *Chem. Rev.* 90 (1990) 169; f) B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, J. C. Huffman, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1032.
- [5] a) A. W. Cordes, R. D. Joyner, R. D. Shores, E. D. Dill, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 132; b) C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Angew. Chem.* 95 (1983) 801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 790.
- [6] a) M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 903; b) M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 291; c) *Polyhedron* 4 (1986) 945; d) G. A. Zank, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7621.
- [7] S. C. O'Neal, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1971.
- [8] Kristallstrukturdaten: $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Se} = \text{W}(\text{PSe}_4)(\text{PSe}_2)] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$, triklin, Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$, $a = 10.582(4)$, $b = 13.770(5)$, $c = 20.159(6)$ Å, $\alpha = 88.35(3)$, $\beta = 77.00(3)$, $\gamma = 70.28(3)$ °, $V = 2692(2)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.91$ g cm $^{-3}$, $\mu\text{MoK}_{\alpha} = 70.30$ cm $^{-1}$, (Transmissionsfaktoren: 0.47–1.00), $T = 21$ °C. Verfeinerung unter Verwendung von 4395 Reflexen ($2\theta \leq 45$ °) mit $F_0^2 > 3\sigma(F_0^2)$ bis $R = 0.0702$ und $R_w = 0.0868$ für 587 Parameter (alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54758, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] D. E. C. Corbridge: *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam 1974.
- [10] L. Aslanov, R. Mason, A. G. Wheeler, P. O. Whimp, *J. Chem. Soc. D* 1970, 30.
- [11] a) Neueste Übersicht: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1104, zit. Lit. b) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1327.
- [12] R. W. M. Wardle, S. Bhaduri, C.-N. Chau, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1747.

tiger Cubane waren $[\text{tBuE}(\mu_3\text{-P})_4]$, 1 ($\text{E} = \text{C}^{[1]}$, $\text{Si}^{[2]}$), $[\text{PhSn}(\mu_3\text{-P})_4]$, 2 $^{[3]}$ und mehrere metallorganische Derivate des Typs $[(\text{L}_n\text{M})_4(\text{P})_4]$ $^{[4]}$. Diese Verbindungen können als Derivate des hypothetischen Cubans $\text{P}_8^{[5]}$ aufgefaßt werden. Alternativ lassen sich die Cubane 1 und 2 als Tetramere des dreifach gebundenen Monomers $\text{RE} \equiv \text{P}$ betrachten. Im Prinzip sollte eine weitere Klasse von phosphorhaltigen Cubanen durch Tetramerisierung von Monomeren des Typs $\text{RM} \equiv \text{PR}'$ zugänglich sein, wobei M ein Element der Gruppe 13 ist. Wir berichten über das erste Aluminaphosphacuban.

Werden äquimolare Mengen iBu_2AlH und $\text{Ph}_3\text{SiPH}_2^{[6]}$ 12 h in Toluol bei 25 °C umgesetzt, so entstehen H_2 und weißes, kristallines 3.



3 liegt als Dimer vor, wie massenspektrometrisch durch den Molekülpeak bei m/z 864 und Fragment-Ionen, die $[\text{MH}^{\oplus} - \text{iBu} - \text{Ph}_3\text{Si}]$ und $[\text{M}^{\oplus} - 2\text{iBu} - \text{Ph}_3\text{Si}]$ entsprechen, gezeigt wurde. Zwei ^{31}P -NMR-Signale weisen darauf hin, daß 3 wie auch $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{AlP}(\text{Ph})(\text{SiMe}_3)]_2^{[7]}$ als eine 1:2-Mischung von *syn*- und *anti*-Isomeren vorliegt $^{[8]}$. 3 fängt bei 80 °C zu schmelzen an; der Schmelzvorgang ist von Gasentwicklung (MS: Isobutan) und erneuter Erstarrung begleitet. Wird eine Lösung von 3 in Toluol 12 h unter Rückfluß erhitzt, eingeeigt und auf – 20 °C gekühlt, läßt sich weißes, kristallines $[\text{iBuAl}(\mu_3\text{-PSiPh}_3)]_4$, 4 in 83 % Ausbeute isolieren. Die Massenspektrometrie war für die Charakterisierung von 4 nicht sehr nützlich; der intensivste Peak (EI- oder CI) trat bei m/z 259 auf und entspricht $[\text{Ph}_3\text{Si}^{\oplus}]$. Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheint ein Singulett bei $\delta = -213.0$, die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren deuten auf eine gleiche Anzahl von iBu- und Ph_3Si -Substituenten hin. Das ^{27}Al -NMR-Signal von 4 war sehr breit ($\Delta W_{1/2} = 4700$ Hz), eine Kopplung mit ^{31}P nicht zu erkennen. Die Werte aus der Elementaranalyse entsprachen der empirischen Zusammensetzung $\text{iBu}_4\text{AlSiPh}_3$. Die Röntgenstrukturanalyse $^{[9]}$ zeigt, daß 4 als Cuban vorliegt (Abb. 1). Kurze, intermolekulare Kon-

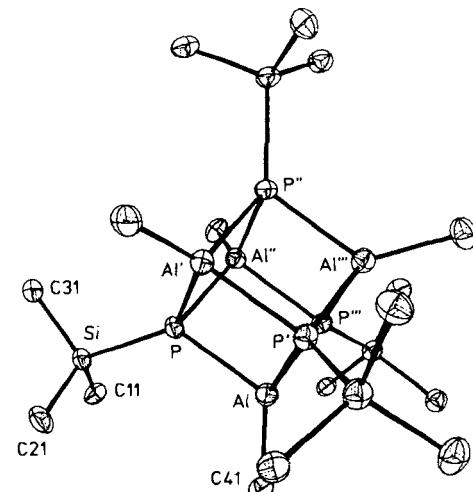


Abb. 1. (ORTEP) Struktur von 4 im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P-Al' 2.409(4), P-Al' 2.415(4), P-Al'' 2.417(4), P-Si 2.236(4), Al-C41 1.96(1); Al'-P-Al' 89.0(2), Al-P-Al' 87.8(2), Al'-P-Al'' 87.7(2), Al-P-Si 127.3(2), Al'-P-Si 125.6(2), Al'-P-Si 126.8(2), P-Al'-P' 90.9(2), P-Al''-P'' 92.3(2), P'-Al-P'' 92.2(2), P-Al-C41 120.6(4), P'-Al-C41 127.7(4), P''-Al-C41 123.6(4).

Ein Aluminaphosphacuban, ein neuer Vorläufer für Aluminiumphosphid**

Von Alan H. Cowley*, Richard A. Jones*, Miguel A. Mardones, Jerry L. Atwood* und Simon G. Bott

Cubane und ihre Hetero-Analoga sind von steigendem Interesse. Höhepunkte der Synthesechemie phosphorhal-

[*] Prof. Dr. A. H. Cowley, Prof. Dr. R. A. Jones, M. A. Mardones
Department of Chemistry
University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)

[+] Prof. Dr. J. L. Atwood, Dr. S. G. Bott
Department of Chemistry
University of Alabama
Tuscaloosa, AL 35486 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, der Robert A. Welch Foundation und dem US Army Research Office gefördert.

takte treten nicht auf, jedes Molekül nimmt einen Gitterplatz in S_4 -Symmetrie ein. Wie in den kürzlich isolierten Tetraphosphacubanen $[t\text{BuC}(\mu_3\text{-P})_4]$ ^[1] und $[t\text{BuSi}(\mu_3\text{-P})_4]$ ^[2] ist der Würfel bei **4** so verzerrt, daß die inneren Bindungswinkel am Phosphor weniger als 90° (durchschnittlich $88.2(2)^\circ$) betragen. Der durchschnittliche Al-P-Abstand in **4** (241.4(4) pm) ist geringfügig kürzer als der in Al_2P_2 -Dimeren, die im Bereich von 243.3(4) bis 247.5(1) pm^[7] liegen. Der P-Si-Abstand in **4** (223.6(4) pm) ist ein wenig kürzer als der im Diphosphen $2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{P}=\text{PSiPh}_3$ (228.9(2) pm)^[6].

Vorläufige Ergebnisse deuten an, daß das analoge Gallaphosphacuban $[t\text{BuGa}(\mu_3\text{-PSiPh}_3)_4]$ ($\delta^{31}\text{P} = -185$) aus $[t\text{BuGaCl}_2]_2$ und $\text{Ph}_3\text{SiPLi}_2$ in Et_2O hergestellt werden kann. Interessanterweise gelang es uns nicht, Cubane mit anderen Substituenten als Ph_3Si am Phosphor zu isolieren.

4 ist sowohl gegenüber Elektrophilen als auch Nucleophilen reaktiv. Zum Beispiel setzt sich **4** mit acht Äquivalenten EtOH zu Ph_3SiPH_2 ^[6] und $t\text{BuAl}(\text{OEt})_2$ ^[10] um. Selbst mit weniger als acht Äquivalenten EtOH wird der Käfig vollständig zersetzt, wobei eine entsprechende Menge **4** intakt bleibt. Ähnlich reagiert **4** mit H_2O . Auch mit vier Äquivalenten MeLi in Et_2O wird der Al_4P_4 -Käfig abgebaut. Die NMR-Daten legen das Anion $[t\text{Bu MeAlPSiPh}_3]^\ominus$ **5** als Reaktionsprodukt nahe^[8]. Dies wurde durch die Ethanolyse von **5** zu $[t\text{BuMeAlOEt}]$ bestätigt^[10].

Thermolysestudien weisen das neue Al_4P_4 -Cuban **4** als potentiellen Vorläufer für Aluminiumphosphid aus. Die temperaturprogrammierte EI- oder CI-Massenspektrometrie zeigt, daß die Zersetzung des Cubans bei weniger als 150°C beginnt. Die wesentlichen flüchtigen Zersetzungprodukte wurden als Ph_3SiH und Isobutylen identifiziert. Beim Rückstand, der nach Erhitzen auf 500°C zurückbleibt, handelt es sich nach XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)-Analyse^[11] und Röntgenstrukturuntersuchungen um Aluminiumphosphid.

Arbeitsvorschriften

- Eine Lösung von $t\text{Bu}_2\text{AlH}$ (25 Gew.-%) in Toluol (13.4 mL, 20 mmol) wurde zu 5.84 g (20 mmol) Ph_3SiPH_2 gegeben. Die klare Lösung, aus der H_2 entweicht, wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Abziehen des Lösungsmittels ergab quantitativ weißes, kristallines **3** ($\text{Fp} = 80^\circ\text{C}$, Zers.)
- Eine Toluol-Lösung von **3** wurde für 12 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel und die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum abgezogen und der Rückstand erneut in Toluol gelöst. Nach Filtration und Einengen des Filtrats wurden bei -20°C farblose Kristalle von **4** erhalten (Ausbeute 83%).

Eingegangen am 23. August 1990 [Z 4148]

CAS-Registry-Nummern:

syn-**3**, 130149-50-3; *anti*-**3**, 130195-60-7; **4**, 130149-57-4; **5**, 130149-58-5; $[t\text{BuGa}(\mu_3\text{-PSiPh}_3)_4]$, 130149-59-6; $t\text{Bu}_2\text{AlH}$, 1191-15-7; Ph_3SiPH_2 , 122623-38-5; $\text{Ph}_3\text{SiPLi}_2$, 130149-55-2; $[t\text{BuGaCl}_2]_2$, 127139-90-6; $t\text{BuAl}(\text{OEt})_2$, 37167-69-4.

- T. Wetling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1013.
- M. Baudler, G. Scholz, K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Angew. Chem.* 101 (1989) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 339.
- H. Schumann, H. Benda, *Angew. Chem.* 80 (1968) 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 813.
- Zum Beispiel G. L. Simon, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2175; O. J. Scherer, T. Dave, J. Braun, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 350 (1988), C20.
- Zum Beispiel E. A. Halevi, H. Bock, B. Rohr, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4376. R. Ahlrichs, S. Brode, C. Ehrhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7260.
- A. H. Cowley, P. C. Knüppel, C. M. Nunn, *Organometallics* 8 (1989) 2490.
- J. F. Janik, E. N. Duesler, W. F. McNamara, M. Westerhausen, R. T. Payne, *Organometallics* 8 (1989) 506. Für weitere Strukturinformationen siehe S. A. Sangokoya, W. T. Pennington, G. H. Robinson, D. C. Hrcic, *J. Organomet. Chem.* 385 (1990) 23.

[8] $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 295 K, 85% H_3PO_4 extern): **3**: $\delta = -216.8$ (*anti*), -217.6 (*syn*); **4**: $\delta = 213.0$. $^{1}\text{H-NMR}$ (300.15 MHz, C_6D_6 , 295 K): **3**: $\delta = 0.36$ (8 H, d, breit, $J = 7.2$ Hz, CH_2Al), 0.80 (6 H, d, $J = 6.6$ Hz, CH_3), 0.94 (6 H, d, $J = 6.6$ Hz, CH_3), 0.97 (6 H, d, $J = 6.6$ Hz, CH_3), 1.07 (6 H, d, $J = 6.6$ Hz, CH_3), 1.84 (4 H, m, $J = 6.6$ Hz, $H\text{-C}(\text{CH}_3)_2$), 7.13 (18 H, m, Phenyl-H), 7.66 (12 H, m, Phenyl-H); **4**: $\delta = 0.23$ (8 H, d, breit, $J = 7.2$ Hz, CH_2Al), 0.39 (24 H, d, $J = 6.6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (4 H, m, $J = 6.6$ Hz, $H\text{-C}(\text{CH}_3)_2$), 7.13 (36 H, o-, p-Phenyl-H), 7.66 (24 H, m, Phenyl-H). $^{27}\text{Al-NMR}$ (78.21 MHz, C_6D_6 , 295 K, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ extern): $\delta = 20$ (breit).

[9] **4**: Tetragonal, Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ (Nr. 114), $Z = 2$, $a = 15.721(2)$, $b = 17.186(3)$ Å, $V = 4248$ Å 3 ; $\varrho_{\text{ber.}} = 1.175$ g cm $^{-3}$; $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$ (MoK_α , $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 2.24$ cm $^{-1}$), $T = 24^\circ\text{C}$. 8249 Reflexe, $\theta/2\theta$ Scan, davon 1911 Reflexe mit $I > 6.0\sigma(I)$ zur Strukturbestimmung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate) verwendet. $R = 0.0507$, $R_w = 0.0499$. Die Isobutyl-Gruppen sind etwas fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54883, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[10] Identifiziert durch Vergleich der ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren mit einer authentischen Probe. Siehe A. Alberola, R. Pedrosa, *Ann. Quim. Ser. C* 76 (1980) 21.

[11] Die XPS-Daten wurden mit einem VG-Scientific-Escalab-Mark I-Instrument mit einer MgK_α -Röntgen-Anode erhalten.

s-trans-1,3-Diene als Liganden für Metall-Kationen der 8. Gruppe

Von *Stephen A. Benyunes, Jeremy P. Day, Michael Green**, *Abdul Wahab Al-Saadoon* und *Tracey L. Waring*

Konjugierte Diene als Liganden haben die Entwicklung der Organoübergangsmetall-Chemie entscheidend geprägt^[1]. Schon lange ist bekannt, daß 1,3-Diene bei der Koordination an ein Metallzentrum fast zwangsläufig eine *s-cis*-Konformation annehmen, die im Gegensatz zur *s-trans*-Konformation der freien Liganden in Lösung steht. Über Verbindungen, deren koordiniertes Dien dieser Verallgemeinerung nicht entspricht, wurde erstmals 1980 von Erker et al.^[2] berichtet. Seither wurde eine Reihe thermisch stabiler, neutraler *s-trans*-Dien-Komplexe beschrieben^[3]. Diese Komplexe enthalten jedoch alle frühe Übergangsmetalle, und ihr $L_n\text{M}$ -Dien-Teil hat überwiegend metallacyclischen Charakter. Vor kurzem haben wir die ersten kationischen *s-trans*-Dien-Mo-Komplexe hergestellt^[4] – Komplexe vom Typ $[\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_5\text{R})(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, die oberhalb -30°C irreversibel zu ihren *s-cis*-Gegenstücken isomerisieren. Bei der Ausweitung unserer Synthesemethode auf ein analoges Ruthenium-System stellten wir fest, daß kationische *s-trans*-1,3-Dien-Komplexe dieses Typs überraschenderweise stabiler sind, und wir konnten gezielt *s-trans*-1,3-Diene mit einem $[\text{Ru}(\text{CO})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]^\oplus$ -Fragment abfangen.

Darüber hinaus untersuchten wir die Reaktion von 1-(Trimethylsiloxy)buta-1,3-dien mit dem Ru-Komplex **1**^[5]. Nach längerem Rühren entstand der oxofunktionalisierte Allyl-Komplex **2** als eine *exo-syn/endo-syn*-Isomerenmischung^[6] (4:1), die säulenchromatographisch gereinigt wurde. Mit dem Wittig-Reagens $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ wurde **2** glatt in die η^3 -Pentadienyl-Verbindung **3** überführt (Schema 1). Die röntgenkristallographische Charakterisierung von *exo-syn*-**2**^[7]

[*] Prof. M. Green, Dr. S. A. Benyunes, Dr. J.-P. Day, Dr. A. W. Al-Saadoon, Dr. T. L. Waring
Department of Chemistry
King's College London
Strand, GB-London WC2R 2LS (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (SERC) und von der Regierung des Irak gefördert.