

Wir haben die Abnahme von [1a] in Benzol in Gegenwart von überschüssigem NPM durch analytische HPLC verfolgt^[14, 15]. Auswertung der Funktion $\ln[1] = \ln[1]_0 - k_{\text{obs}} t$ (Korrelationskoeffizient $r \geq 0.999$) gab k_{obs} -Werte, deren Abhängigkeit von [NPM] bei $T = 303$ K in Abbildung 1 aufgetragen ist. Man sieht, daß schon bei relativ geringem Überschuß an NPM ein Plateau erreicht, d. h. die Bedingung $k_5 [\text{Alken}] \gg k_{-1} [\text{Gl. (c)}]$ erfüllt wird. Damit ist der Weg ⑥, d. h. das intermediäre Auftreten des Diazoalkens 2a, auch kinetisch gesichert. Aus der Temperaturabhängigkeit ($T = 293$ – 303 K) der beim Plateau erreichten Werte $k_{\text{obs}} = k_1$ ergeben sich folgende Aktivierungsparameter für die Silylverschiebung: $E_a = 21.6 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 21.0 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -3.4 \pm 1.2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

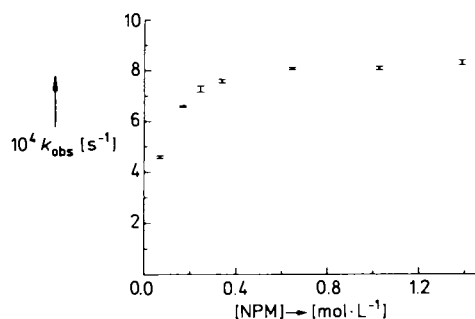


Abb. 1. $k_{\text{obs}} = -d[1a]/dt$ als Funktion von [NPM] (siehe Text); Bedingungen: $T = 303$ K, Solvens Benzol, $[1a] = 0.035 \text{ mol L}^{-1}$, 2.5 bis 39.9facher Überschuß an NPM.

Eine analoge Analyse mit Norbornadien als Abfangreagens^[16] ergibt dagegen eine Gerade durch den Koordinatensprung. Dieses Verhalten beschreibt sowohl Gleichung (a) als auch (d), d. h. zwischen Weg ④ und ⑥ kann nicht unterschieden werden.

Eingegangen am 12. Oktober 1990 [Z 4239]

- [1] a) G. Maas, R. Brückmann, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 2801; b) R. Brückmann, G. Maas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1782; c) R. Brückmann, G. Maas, *Chem. Ber.* 120 (1987) 635.
- [2] J. C. Brahms, W. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4046.
- [3] a) P. J. Stang, *Chem. Rev.* 78 (1978) 385; b) K. Bott in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Supplement C*, Wiley, Chichester 1983, Kap. 16; c) J. C. Gilbert, U. Weerasooriya, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1837; d) R. W. Saalfrank, E. Ackermann, M. Fischer, B. Weiß, R. Carrié, D. Danion, K. Peters, H. G. von Schnering, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 94 (1985) 475; weitere Zitate siehe [1 c, 2].
- [4] Rechnungen auf MP2/6-31G*-Niveau ergaben für ΔH^\ddagger der Reaktion $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{C}:$ ca. $6.9 \text{ kcal mol}^{-1}$; M. A. Murcko, S. K. Pollack, P. M. Lahti, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 364.
- [5] P. M. Lahti, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7011.
- [6] W. Ando, T. Furuhashi, T. Takata, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4499.
- [7] Auftreten von Diazoalkenen beim H/D-Austausch an primären Ethendiazonium-Salzen: K. Bott, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1867.
- [8] Diazomethylenphosphorane, $(\text{tPr}_2\text{N})_2\text{HalP}=\text{C}=\text{N}_2$, sind isoliert worden; sie gehen ebenfalls [3+2]-Cycloadditionen ein: J.-M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4711.
- [9] Die Strukturen von 6 und 7 ($R = \text{tBu}$, ⑤ = SiPh_2tBu) wurden durch Kristallstrukturanalysen bestimmt, über die wir an anderer Stelle berichten werden.
- [10] a) A. G. Brook, A. R. Bassindale in P. de Mayo (Hrsg.): *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 2, Academic, New York 1980, S. 149; b) I. Matsuda, S. Sato, M. Hattori, Y. Izumi, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3215.
- [11] Die damit kontrastierende Leichtigkeit der 1,3-(C \rightarrow O)-Silylverschiebung (1 \rightarrow 2) ist aus dem Beitrag einer (Z)-konfigurierten Diazoniumolat-Resonanzstruktur zum Bindungszustand von 1 zu verstehen.
- [12] a) U. Schöllkopf, D. Hoppe, N. Rieber, V. Jacobi, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 730 (1969) 1; b) T. Allspach, H. Gümbel, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 290 (1985) 33.

- [13] a) R. Huisgen, H. Seidl, *Tetrahedron Lett.* 1964, 3381; b) R. Huisgen, F. Mietzsch, *Angew. Chem.* 76 (1964) 36; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 83; c) R. Huisgen, *ibid.* 82 (1970) 783 bzw. 9 (1970) 751; d) F.-G. Klärner, D. Schröer, *Chem. Ber.* 122 (1989) 179.
- [14] Merck/Hitachi-LiChrograph, LiChrospher RP-18 (125 \times 4 mm), Eluens Acetonitril (1.25 mL min⁻¹); Detektion bei $\lambda = 254 \text{ nm}$, 1,4-Diiodbenzol als interner Standard; keine weiteren Absorptionsbanden zwischen 254 und 300 nm.
- [15] Die k_{obs} -Werte wurden für die Abnahme von [1a] bestimmt, da die quantitative Auswertung der Zunahme von [6a] mit größeren Fehlern behaftet ist (teilweise Überlappung von Peaks, Labilität von 6a unter den HPLC-Bedingungen). Ein exemplarisch durchgeführter Vergleich unter für die Beobachtung von 6a optimierten Bedingungen (Acetonitril/Wasser, 95/5 (v/v), 1.25 mL min⁻¹, $\lambda = 290 \text{ nm}$) ergab bei 298 K folgende Werte: für die Abnahme von [1a] $k_{\text{obs}} = 2.692 \pm 0.005 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (Korrelationskoeffizient $r = 0.99998$), für die Zunahme von [6a] $k_{\text{obs}} = 2.77 \pm 0.13 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($r = 0.9906$).
- [16] Norbornadien ergibt mit 1a Cycloaddukte (endo- und exo-Isomere), die strukturanalog zu 7a sind. Im Gegensatz zu Norbornen ist Norbornadien bei Raumtemperatur flüssig und eignet sich so auch für kinetische Studien in unverdünntem Zustand.

Chlorid-induzierte Umwandlung von $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{dbm})_2]$ in $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}(\text{OAc})_3(\text{dbm})_3]$: Mögliche Bedeutung für die photosynthetische Wasseroxidation **

Von Sheyi Wang, Kirsten Folting, William E. Streib, Edward A. Schmitt, James K. McCusker, David N. Hendrickson* und George Christou*

Wir befassen uns mit der Darstellung von Modellverbindungen für die Redoxzustände S_n ($n = -1$ bis 4) des aktiven Zentrums für die photosynthetische Wasseroxidation (WOC), um Aufschlüsse über dessen Natur und Wirkungsweise zu erhalten^[1]. Für die Aktivität des WOC sind vier Mn-Atome erforderlich. Diese sind oxoverbrückt und durch O- oder vielleicht auch N-haltige Liganden koordiniert – vornehmlich durch Aspartat- und/oder Glutamatreste der Proteinumgebung. Neuesten Ergebnissen^[2] zufolge soll die Koordination an Stickstoff mit 1 ± 1 pro vier Mn-Zentren nur minimal sein. Das WOC benötigt darüber hinaus Cl^\ominus für seine Aktivität; man nimmt zum Beispiel an, daß Cl^\ominus entweder als Ligand für die Mn-Zentren fungiert oder das Säure/Base-Verhalten der Polypeptidketten beeinflusst^[1–3]. Cl^\ominus ist ein essentieller Cofaktor des WOC. Fehlt es, wird ein abnormaler S_2 -Zustand gebildet, und die Weiterreaktion zu S_3 ist blockiert^[3c, 4]. Was auch immer die genaue Rolle von Cl^\ominus sein mag, es scheint für die höheren Redoxzustände von Bedeutung zu sein.

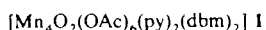
Wir haben kürzlich über die Darstellung einiger Mn-Komplexe als Modelle für bestimmte S_n -Zustände berichtet^[5, 6]. Die Komplexe $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{bpy})_2]$ und $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_7(\text{bpy})_2]^{0, \oplus}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin), deren $[\text{Mn}_4\text{O}_2]^{2\oplus}$ -Kern eine planare oder nicht-planare (Schmetterlingsstruktur) Mn_4 -Einheit enthält, sollten Modelle für S_{-1} , S_0 und S_1 sein^[5, 7]. Die Komplexe $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}_6(\text{OAc})_3(\text{Him})]^{2\oplus}$ ($\text{Him} = \text{Imidazol}$) und $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{OAc})_3(\text{py})_3]$,

* Prof. Dr. G. Christou, S. Wang, Dr. K. Folting, Dr. W. E. Streib
Department of Chemistry and the Molecular Structure Center
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)
Prof. Dr. D. N. Hendrickson, E. A. Schmitt, J. K. McCusker
Department of Chemistry, D-006
University of California at San Diego
La Jolla, CA 92093-0506 (USA)

** Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 39083 und HL 13652) gefördert. – dbmH = Dibenzoylmethan, py = Pyridin.

die ein verzerrtes $\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}$ -Cubangerüst mit drei Mn^{III} - und einem Mn^{IV} -Zentrum aufweisen, wurden als Modelle für S_2 vorgeschlagen^[6, 7]. Die Koordinationssphären der Mn_4O_2 - und $\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}$ -Komplexe sind offensichtlich nicht gleichartig; die bpy- und die terminalen Chloroliganden sind auch nicht mit den neuesten Daten über das WOC^[8] in Einklang. Darüber hinaus ist es uns nicht gelungen, die Mn_4O_2 - in $\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}$ -Komplexe zu überführen, was bei potentiellen S_1 - und S_2 -Modellen möglich sein müßte. Wir beschreiben nun, wie alle diese Mängel beseitigt werden konnten. Wir stellten dabei fest, daß Cl^- eine wichtige Rolle spielt, die auch von biologischer Bedeutung sein könnte.

Behandelt man $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$ in MeCN mit ca. 1.5 Äquivalenten Dibenzoylmethan, so entsteht langsam ein roter, mikrokristalliner Niederschlag, der, aus heißem MeCN umkristallisiert, in Form schwarzer Kristalle anfällt (Gesamtausbeute 45–50%). Das Produkt, der Mn_4^{III} -Komplex **1**^[9] hat erzwungene C_i -Symmetrie (Abb. 1) mit



chelatisierenden dbm-Liganden, die die Positionen der bpy-Liganden in den eingangs erwähnten Komplexen einnehmen, sowie sechs überbrückenden Acetato- und zwei terminalen py-Liganden.

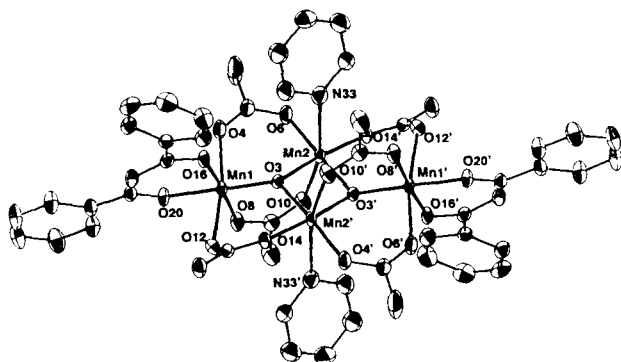
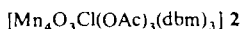


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: $\text{Mn2} \cdots \text{Mn2}'$ 2.8749(11), $\text{Mn2} \cdots \text{Mn1}$ 3.308, $\text{Mn2} \cdots \text{Mn1}'$ 3.398, Mn1-O3 1.877(2), Mn1-O4 2.136(2), Mn1-O8 1.928(2), Mn1-O12 2.206(2), Mn1-O16 1.931(2), Mn1-O20 1.925(2), Mn2-O3 1.885(2), Mn2-O3 1.894(2), Mn2-O6 1.957(2), Mn2-O10 2.187(2), Mn2-O14 1.953(2), Mn2-N33 2.410(3); Mn1-O3-Mn2 123.17(10), $\text{Mn1-O3-Mn2}'$ 128.61(10), $\text{Mn2-O3-Mn2}'$ 99.07(9). Mit hochgestelltem Strich gekennzeichnete Atome stehen mit den entsprechenden nicht gekennzeichneten über das Inversionszentrum in Beziehung.

1 zeigt eine bemerkenswerte Reaktivität gegenüber Cl^- : Nach Zugabe von einem Äquivalent $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ zu einer heißen MeCN-Lösung von **1** kann der Komplex nicht mehr isoliert werden. Vielmehr wird nach Abkühlen in 20–25% (nicht optimierter) Ausbeute der $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Komplex **2** er-



halten. Aufgrund der Erfahrungen mit anderen Systemen^[5, 6] nehmen wir an, daß **2** aus **1** durch Disproportionierung und Umverteilung der Liganden entsteht. **2**^[10] besteht aus einem $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}]^{\oplus}$ -Gerüst mit drei verbrückenden Acetato- und drei chelatisierenden dbm-Liganden (Abb. 2). Zur Verdeutlichung der Strukturänderungen bei der Um-

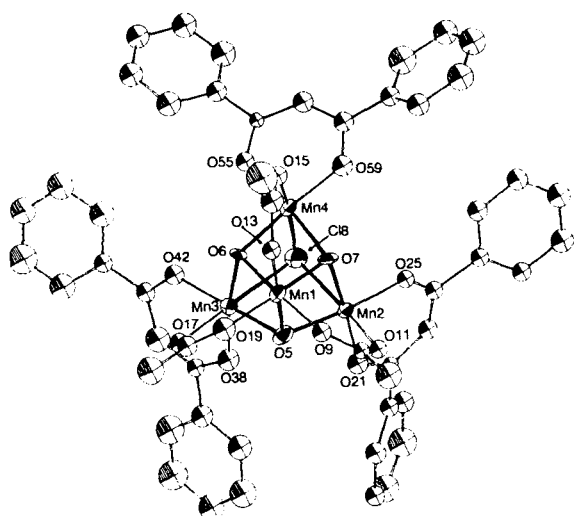
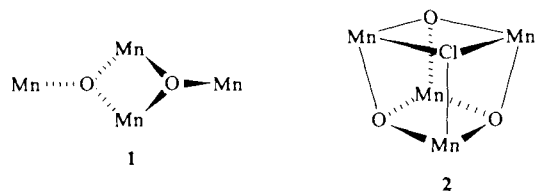


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: $\text{Mn1} \cdots \text{Mn2}$ 2.797(5), $\text{Mn1} \cdots \text{Mn3}$ 2.797(4), $\text{Mn1} \cdots \text{Mn4}$ 2.792(5), $\text{Mn2} \cdots \text{Mn3}$ 3.252, $\text{Mn3} \cdots \text{Mn4}$ 3.264, $\text{Mn2} \cdots \text{Mn4}$ 3.237, Mn2-C18 2.641(7), Mn3-C18 2.656(7), Mn4-C18 2.654(7), $\text{O5-Mn}(1,2,3)$ 1.883(15), 1.926(14), 1.922(15), $\text{O6-Mn}(1,3,4)$ 1.867(14), 1.945(13), 1.920(13), $\text{O7-Mn}(1,2,4)$ 1.842(13), 1.945(14), 1.939(14); Mn2-C18-Mn3 75.74(19), Mn2-C18-Mn4 75.37(19), Mn3-C18-Mn4 75.85(19), Mn1-O5-Mn2 94.5(7), Mn1-O5-Mn3 94.6(6), Mn2-O5-Mn3 115.4(7), Mn1-O6-Mn3 94.4(6), Mn1-O6-Mn4 95.0(6), Mn3-O6-Mn4 115.2(7), Mn1-O7-Mn2 95.2(6), Mn1-O7-Mn4 95.2(6), Mn2-O7-Mn4 112.9(6).

wandlung von **1** in **2** sind die zentralen Einheiten beider Verbindungen in Schema 1 skizziert.

Das $\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}$ -Gerüst von **2** gleicht dem anderer $\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}$ -Komplexe, was zeigt, daß die nun anders als bei **1** ausschließliche Koordination durch Sauerstoffdonorliganden wenig Einfluß auf die Struktur hat. Sie hat allerdings einen geringen Einfluß auf die magnetischen Austauschwechselwirkungen in **2**. Das effektive magnetische Moment

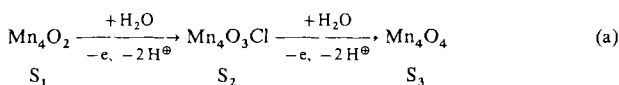


Schema 1. Zentrale Struktureinheiten von **1** und **2**

μ_{eff} pro Mn_4 -Einheit steigt stetig von 8.49 μ_B bei 381.5 K auf 10.42 μ_B bei 10.0 K. Die Anpassung der Daten an die theoretische Suszeptibilitäts-Gleichung^[6b] ergibt $J_1(\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Mn}^{\text{IV}}) = -33.4 \text{ cm}^{-1}$ und $J_2(\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Mn}^{\text{III}}) = +5.1 \text{ cm}^{-1}$; diese Werte ähneln denen für $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{OAc})_3(\text{py})_3]$ ($J_1 = -26.8$, $J_2 = +12.1 \text{ cm}^{-1}$)^[6b]. Die Austauschwechselwirkungen für **1** gleichen in Größe und Vorzeichen denen von $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{OAc})_7(\text{bpy})_2]^{\oplus}$, obwohl die Mn_4 -Einheit dieses Komplexes eher Schmetterlingsstruktur als eine planare Anordnung der vier Mn-Atome aufweist^[5b].

Diese Ergebnisse sind ein großer Fortschritt für unsere WOC-Modeling-Studien. Die überwiegende Koordination an O-Liganden in **1** entspricht den Daten für das WOC weit besser^[8]. Mit **2** haben wir nicht nur ein S_2 -Modell mit einheitlicher Koordinationssphäre dargestellt, sondern darüber hinaus einen Mn_4O_2 -Komplex (S_1 -Modell) in einen $\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}$ -Komplex (S_2 -Modell) überführt, d.h. die in der Natur ablaufende Umwandlung $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_2$ nachvollzogen.

Ferner kann die Cl^\ominus -induzierte Umwandlung der Modellverbindungen vielleicht zur Aufklärung der Cl^\ominus -Abhängigkeit der Wasseroxidation beitragen und eine Erklärung dafür sein, warum bei Abwesenheit von Cl^\ominus ein abnormaler S_2 -Zustand gebildet wird. Hauptsächlich aufgrund der Strukturen von Mn_4O_2 - und $\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}$ -Komplexen hatten wir angenommen^[7], daß der Einbau des Substrats Wasser in das WOC-Mn₄-Aggregat stufenweise über oxoverbrückte Spezies erfolgt, wobei nacheinander die Zustände S_1 – S_3 durchlaufen werden. Analog sollte H_2O für die Oxidation zu O_2 aktiviert werden [Gl. (a)].



Auch bei der mechanistisch noch nicht geklärten Umwandlung von **1** in **2** nimmt, analog Gleichung (a), die Zahl der Oxobrücken zu. Wir untersuchen derzeit, ob auch die Umwandlung von $\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}$ in Mn_4O_4 -Komplexe möglich ist. Natürlich ist es aufgrund mangelnder Strukturdaten über das WOC unsicher, inwieweit diese Modellkomplexe und Umwandlungen den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen. Dennoch nehmen wir an, daß das Reaktionsverhalten der dargestellten Komplexe den natürlichen Vorgängen nahekommen könnte und deshalb Einblicke in die Funktionsweise des WOC liefert.

Eingegangen am 27. August 1990 [Z 4152]

- [1] a) J. Ames, *Biochim. Biophys. Acta* 726 (1983) 1; b) Govindjee, T. Kambara, W. Coleman *Photochem. Photobiol.* 42 (1985) 187; c) G. C. Dismukes, *ibid.* 43 (1986) 99; d) G. Renger, *Angew. Chem.* 99 (1987) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 643; e) G. W. Brudvig, *J. Bioenerg. Biomembr.* 19 (1987) 91; f) G. T. Babcock in J. Ames (Hrsg.): *New Comprehensive Biochemistry*, Vol. 15, Elsevier, Dordrecht 1987, S. 125–158; g) J. B. Vincent, G. Christou, *Adv. Inorg. Chem.* 33 (1989) 197.
- [2] a) N. Tamura, M. Ikeuchi, Y. Inoue, *Biochim. Biophys. Acta* 973 (1989) 281; b) L.-E. Andreasson, *ibid.* 973 (1989) 465.
- [3] a) C. Critchley, *Biochim. Biophys. Acta* 811 (1985) 33; b) C. Preston, R. J. Pace, *ibid.* 810 (1985) 388; c) C. Critchley, A. M. Sargeson, *FEBS Lett.* 177 (1984) 2; d) W. J. Coleman, Govindjee, H. S. Gutowsky, *Biochim. Biophys. Acta* 894 (1987) 43, 453; e) T. Ono, J.-L. Zimmerman, Y. Inoue, A. W. Rutherford, *ibid.* 851 (1986) 193; f) W. J. Coleman, Govindjee, *Photosynth. Res.* 13 (1987) 199; g) W. F. Beck, G. W. Brudvig, *Chem. Scr.* 28 (1988) 93.
- [4] a) T. Ono, Y. Inoue, *Biochim. Biophys. Acta* 806 (1985) 331; b) P. H. Homann, H. Gleiter, T. Ono, Y. Inoue, *ibid.* 850 (1986) 10.
- [5] a) G. Christou, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 328; b) J. B. Vincent, C. Christmas, H.-R. Chang, Q. Li, P. D. W. Boyd, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2086.
- [6] a) J. S. Bashkin, H.-R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6502; b) Q. Li, J. B. Vincent, E. Libby, H.-R. Chang, J. C. Huffman, P. D. W. Boyd, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1731.
- [7] G. Christou, J. B. Vincent, *Biochim. Biophys. Acta* 895 (1988) 259.
- [8] a) R. D. Guiles, V. K. Yachandra, A. E. McDermott, J. L. Cole, S. L. Dexheimer, R. D. Britt, K. Sauer, M. P. Klein, *Biochemistry* 29 (1990) 486, zit. Lit.; b) G. N. George, R. C. Prince, S. P. Cramer, *Science (Washington DC)* 243 (1989) 789.
- [9] Der getrocknete Feststoff ist hygroskopisch; korrekte Elementaranalyse für $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Kristalldaten: $\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_{18}\text{Mn}_4$, triklin, $P\bar{1}$, $T = -131^\circ\text{C}$, $a = 10.868(3)$, $b = 13.864(3)$, $c = 10.625(3)$ Å, $\alpha = 108.62(1)$, $\beta = 118.98(1)$, $\gamma = 89.34(2)^\circ$, $V = 1307.24$ Å³, $Z = 1$, $6^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, 3432 unabhängige, 3141 beobachtete Reflexe, $F > 3.0\sigma(F)$. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; $R(R_w) = 0.0324(0.0370)$.
- [10] Korrekte Elementaranalyse für **2**. Kristalldaten: $\text{C}_{51}\text{H}_{47}\text{O}_{17}\text{ClMn}_4$, monoklin, $P2_1/n$, $T = -155^\circ\text{C}$, $a = 13.900(3)$, $b = 22.038(5)$, $c = 16.518(5)$ Å, $\beta = 107.80(1)^\circ$, $V = 4817.63$ Å³, $Z = 4$, $6^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, 6317 unabhängige, 2267 beobachtete Reflexe, $F > 2.33\sigma(F)$. Nur die Gerüst-atome Mn, O und Cl wurden anisotrop verfeinert, $R(R_w) = 0.0785(0.0738)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

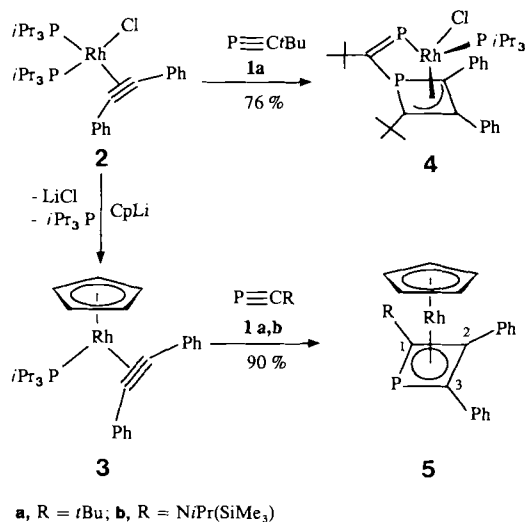
Cooligomerisierungen von Phosphaalkinen und Alkinen in der Koordinationssphäre von Rhodiumkomplexen**

Von Paul Binger*, Josef Haas, Albert T. Herrmann, Franz Langhauser und Carl Krüger

Professor Rolf Appel zum 70. Geburtstag gewidmet

Cyclisierungen von Phosphaalkinen^[1] in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallkomplexen, insbesondere des kinetisch stabilen, gut zugänglichen *tert*-Butylphosphaacetylen **1a**, sind in jüngster Zeit auf zunehmendes Interesse gestoßen. Beispielsweise wurden auf diesem Wege langgesuchte Phosphorheterocyclen wie 1,3-Diphosphacyclobutadien oder 1,3,5-Triphospha-Dewar-Benzol synthetisiert^[1]. Weitgehend unbekannt sind jedoch bis heute Cooligomerisierungen zwischen Phosphaalkinen und anderen ungesättigten Systemen, z. B. Alkinen. Bisher wurde nur ein Monophosphacyclobutadienkomplex des Cobalts beschrieben, der aus 1,2-Bis(trimethylsilyl)acetylen und *tert*-Butylphosphaacetylen **1a** entstand^[2].

Wir berichten nun über Cooligomerisierungen von **1a**^[3] und *N*-Isopropyl-*N*-trimethylsilyl-2-aminophosphaacetylen **1b**^[4] einerseits sowie Tolan und Acetylen andererseits in der Koordinationssphäre von Rhodium(I)-Komplexen. Ausgangspunkt für die hier beschriebenen Synthesen sind die von H. Werner et al. erstmals hergestellten Rhodium(I)-Komplexe von Tolan, **2** und **3**^[5], sowie von Vinyliden, **6**^[6].



Der Tolanrhodium-Komplex **2** reagiert ab -20°C mit zwei Äquivalenten **1a** unter Cotrimerisierung zu **4** (Ausbeute 76%), in dem ein Molekül **1a** mit dem Tolanliganden eine Monophosphacyclobutenylgruppe bildet, die als η^3 -Ligand an das Rhodium gebunden ist. Das zweite Molekül **1a** ist an das P-Atom des Phosphacyclobutenylliganden und an das Rhodium σ -gebunden^[7]. Demgegenüber erhält man aus dem (η^5 -Cyclopentadienyl)tolanrhodium-Komplex **3** und den Phosphaalkinen **1a** und **1b** in siedendem THF die η^4 -Monophosphacyclobutadien-rhodium-Komplexe **5a** bzw. **5b** in 90% Ausbeute, d. h. Komplex **3** reagiert nur mit einem Phosphaalkinmolekül und ausschließlich unter Codimerisierung.

[*] Prof. Dr. P. Binger, Dipl.-Chem. J. Haas, Dipl.-Chem. A. T. Herrmann, Dipl.-Chem. F. Langhauser, Prof. Dr. C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim an der Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung gefördert.