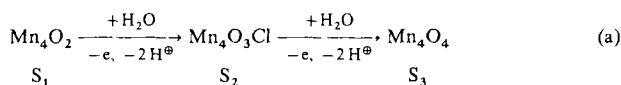


Ferner kann die Cl^\ominus -induzierte Umwandlung der Modellverbindungen vielleicht zur Aufklärung der Cl^\ominus -Abhängigkeit der Wasseroxidation beitragen und eine Erklärung dafür sein, warum bei Abwesenheit von Cl^\ominus ein abnormaler S_2 -Zustand gebildet wird. Hauptsächlich aufgrund der Strukturen 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.

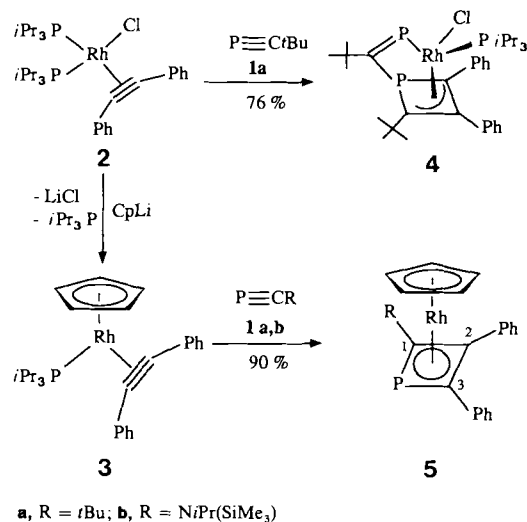
Cooligomerisierungen von Phosphaalkinen und Alkinen in der Koordinationssphäre von Rhodiumkomplexen**

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*-Butylphosphacetylen **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*-Butylphosphacetylen **1a** entstand^[2].

Wir berichten nun über Cooligomerisierungen von **1a**^[3] und *N*-Isopropyl-*N*-trimethylsilyl-2-aminophosphacetylen **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].

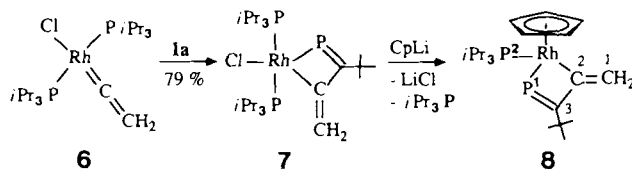


Der Tolanrhodium-Komplex **2** reagiert ab -20°C mit zwei Äquivalenten **1a** unter Cotrimerisierung zu **4** (Ausbeute 76%), in dem ein Molekül **1a** mit dem Tolanliganden eine Monophosphacyclobutenylgruppe bildet, die als η^3 -Ligand an das Rhodium gebunden ist. Das zweite Molekül **1a** ist an das P-Atom des Phosphacyclobutenylliganden und an das Rhodium σ -gebunden^[7]. Demgegenüber erhält man aus dem $(\eta^5$ -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.

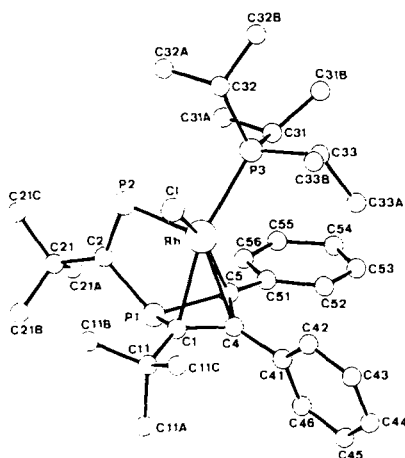
[*] Prof. Dr. P. Binger, Dipl.-Chem. J. Haas, Dipl.-Chem. A. T. Herrmann, Dipl.-Chem. F. Langhauser, Prof. Dr. C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim an der Ruhr

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

7, das erste 1-Phospha-2-rhodacyclobuten, entsteht bei der Umsetzung des Vinylidenrhodium-Komplexes **6** mit **1a** in einer [2 + 2]-Cycloaddition in Form gelber Nadeln (79%)^[7]. Die Regiochemie dieser Cycloaddition läßt darauf schließen, daß der Carbenkohlenstoff von **6** elektrophilen Charakter hat^[8]. Ersatz des Chlorliganden von **7** durch den Cyclopentadienylliganden liefert problemlos das 1-Phospha-2-rhoda-3-methylen-cyclobuten **8**.



Die Kristallstrukturanalysen der Rhodiumkomplexe **4** und **7** geben Aufschluß über deren Aufbau^[9]. Danach ist Rhodium in **4** verzerrt tetraedrisch umgeben; die Ecken des Tetraeders sind durch Cl, P2, P3 und den η^3 -gebundenen Allylteil des Phosphacyclobutenylliganden besetzt (Abb. 1). Der Phosphacyclobutenylring ist gefaltet; der Winkel zwischen den Ebenen C1/P1/C5 und C1/C4/C5 beträgt 29.7°. Die η^3 -Allyl-Teilstruktur dieses Rings ergibt sich aus den nahezu gleichen C1–C4- und C4–C5-Abständen (1.434(4) bzw. 1.443(4) Å) und den zugehörigen Rh–C-Abständen (siehe Legende zu Abb. 1), die mit denen bekannter Rh– η^3 -Allyl-Verbindungen korrelieren^[10]. Die P1–C1- und



Wir wollen die hier vorgestellten Synthesen durch Verwendung weiterer Alkine und Phosphoralkine variieren und nach Ablösungsreaktionen die Eigenschaften der metallfreien Phosphorheterocyclen untersuchen.

Arbeitsvorschriften

4: Zu 0.55 g (0.86 mmol) **2** in 50 mL Diethylether werden bei -30°C 2.5 g (25 mmol) **1a** gegeben. Die nunmehr dunkelrote Lösung wird 12 h bei 20°C gerührt und dann auf 10 mL eingeeengt. Nach 2 d Kühlen auf -78°C ist **4** in Form dunkelroter, fast schwarzer Kristalle ausgefallen; 0.44 g (76%) **4** werden nach Abfiltrieren und Trocknen bei 0.5 Torr erhalten; Fp = 155°C (Zers.).

5a: Zu einer Lösung von 0.35 g (0.69 mmol) **3** in 40 mL THF werden 0.08 g (0.8 mmol) **1a** gegeben und dann 3 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend destilliert man THF bei 0.5 Torr ab, nimmt den Rückstand in 5 mL Petan auf und kühlt auf -78°C . Nach 3 d haben sich gelbe Kristalle abgesetzt, die durch Abhebern der Mutterlauge und Trocknen bei 0.5 Torr isoliert werden; 0.28 g (90%) **5a**, Fp = 95°C .

7: 0.65 g (1.3 mmol) **6** werden bei 0°C in 40 mL THF gelöst und 0.18 g (1.8 mmol) **1a** zugegeben (sofortiger Farbumschlag von gelb nach rot). Nach 12 h Rühren bei 20°C werden bei 0.5 Torr alle flüchtigen Bestandteile abgezogen und der ölige Rückstand in 25 mL Diethylether aufgenommen, bei -78°C fällt **7** als feinkristalliner, gelber Feststoff aus. Einmaliges Umkristallisieren ergibt 0.63 g (79%) gelbe Nadeln vom Fp = 111°C .

Eingegangen 1. Oktober 1990 [Z. 4219]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

1a, 78129-68-7; **1b**, 118375-89-6; **2**, 131564-13-1; **3**, 81423-53-2; **4**, 131458-48-5; **5a**, 131458-49-6; **5b**, 131458-52-1; **6**, 95935-81-2; **7**, 131458-50-9; $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, 131458-53-2; **8**, 131458-51-0.

- [1] Übersichten: a) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1484; b) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1327.
- [2] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 323 (1987) C 35.
- [3] a) G. Becker, G. Grosser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 16; b) W. Rösch, U. Mees, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1645.
- [4] R. Appel, M. Poppe, *Angew. Chem.* 101 (1989) 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 53.
- [5] H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* 317 (1986) 327.
- [6] H. Werner, F. J. G. Alonso, H. Otto, J. Wolf, *Z. Naturforsch. B43* (1988) 722.
- [7] Spektroskopische Daten von **4** und **7** (Numerierung siehe Abb. 1) bzw. **2**: **4**: ^{31}P -NMR (81 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C , H_3PO_4): $\delta = -142.46$ (P1, $J(\text{P1}, \text{P2}) = 37.3$, $J(\text{P1}, \text{P3}) = J(\text{P1}, \text{Rh}) = 3.4$ Hz), 422.75 (P2, $J(\text{P2}, \text{P3}) = 30.6$, $J(\text{P2}, \text{Rh}) = 30.6$ Hz), 46.7 (P3, $J(\text{P3}, \text{Rh}) = 174.5$ Hz); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 30°C , TMS): $\delta = 195.1$ (C2, $J(\text{C2}, \text{P2}) = 87.5$, $J(\text{C2}, \text{P1}) = 72.2$ Hz), 157.3 (C1, $J(\text{C1}, \text{P2}) = 24.3$, $J(\text{C1}, \text{P1}) = 36.1$ Hz), 136.1 (C4, $J(\text{C4}, \text{P1}) = 22.0$, $J(\text{C4}, \text{P2}) = 4.7$ Hz), 96.7 (C5, $J(\text{C5}, \text{P1}) = J(\text{C5}, \text{P2}) = 12.6$, $J(\text{C5}, \text{Rh}) = 2.0$ Hz). **7**: ^{31}P -NMR (81 MHz, C_6D_6 , 25°C , H_3PO_4): $\delta = 35.82$ (P1, $J(\text{P1}, \text{P2}) = 18.3$, $J(\text{P1}, \text{Rh}) = 114.4$ Hz), 379.59 (P2, $J(\text{P2}, \text{Rh}) = 34.3$ Hz). ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 30°C , TMS): $\delta = 129.0$ (C1, $J(\text{C1}, \text{P1}) = 8.1$, $J(\text{C1}, \text{P2}) = 21.4$, $J(\text{C1}, \text{Rh}) = 3.0$ Hz), 219.8 (C2, $J(\text{C2}, \text{P1}) = 5.0$, $J(\text{C2}, \text{P2}) = 52.5$, $J(\text{C2}, \text{Rh}) = 4.9$ Hz), 99.1 (C11, $J(\text{C}, \text{H}) = 152/160$, $J(\text{C11}, \text{P2}) = 26.5$, $J(\text{C11}, \text{Rh}) = 3.1$ Hz).
- [8] Eine $[2+2]$ -Cycloaddition von **1a** an die Ti-C-Doppelbindung eines Propenylidontanocens liefert 1-Phospha-3-titanacyclobutenderivate (P. Binger, B. Biedenbach, P. Müller, R. Mynott, unveröffentlichte Ergebnisse). Die gleiche Regioselektivität wird bei der Cycloaddition von **1a** an Carbenchromkomplexe beobachtet (K. H. Dötz, A. Tirilomis, K. Harms, M. Regitz, U. Annen, *Angew. Chem.* 100 (1988) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 713; K. H. Dötz, A. Tirilomis, K. Harms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 788).
- [9] a) Kristallstrukturanalyse von **4** bei 20°C : $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{ClP}_3\text{Rh}$, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.660$ (1), $b = 19.087$ (2), $c = 19.027$ (2) Å, $\beta = 95.75$ (1) $^{\circ}$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver}} = 1.29$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.13$ cm $^{-1}$, Enraf-Nonius-Diffraktometer CAD4: 10042 gemessene Reflexe, gemittelt zu 9409, davon 6807 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R = 0.042$, $R_w = 0.042$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$) für 343 Parameter [9c]; b) Kristallstrukturanalyse von **7** bei -173°C : $\text{C}_{25}\text{H}_{53}\text{ClP}_3\text{Rh} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, Raumgruppe $P2_1/m$, $a = 10.999$ (4), $b = 12.894$ (3), $c = 12.164$ (2) Å, $\beta = 97.99$ (2) $^{\circ}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver}} = 1.28$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.28$ cm $^{-1}$, Enraf-Nonius-Diffraktometer CAD4: 4253 gemessene Reflexe, gemittelt zu 4061, davon 3183 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R = 0.065$, $R_w = 0.073$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$) für 172 Parameter [9c]; c) Weitere Einzelheiten

zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54968, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

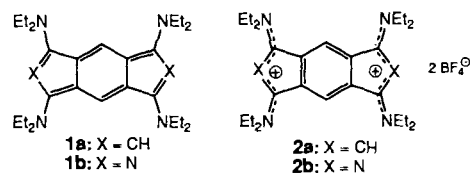
- [10] a) M. McPantlein, R. Mason, *Chem. Commun.* 1967, 16; b) H. Pasternack, T. Glowiak, F. Pruchnik *Inorg. Chim. Acta* 19 (1976) 11.
- [11] a) R. A. Periana, R. G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7272; b) L. Andreucci, P. Diverso, G. Ingrosso, A. Lucherini, F. Marchetti, V. Adovasio, M. Nardelli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 477.
- [12] C. Krüger, A. T. Herrmann, F. Langhauser, unveröffentlichte Ergebnisse.

1,3,5,7-Tetrakis(diethylamino)-s-indacendiylum-bis(tetrafluoroborat) – ein stabiles s-Indacen-Dikation**

Von Rudolf Gompper*, Kurt Polborn, Christian Seifert und Hans-Ulrich Wagner

s-Indacen ist als 12π -Elektronensystem formal den antiaromatischen Verbindungen zuzurechnen. Gemäß dem größten Eigenwert der Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeitsmatrix „ λ_{max} “ = 1.57 ($\lambda_{\text{crit}} \approx 1.7$)^[1] und der Resonanzenergie pro Elektron (REPE = 0.0092 β)^[2] ist s-Indacen im Übergangsbereich zwischen aromatischen und antiaromatischen Verbindungen angesiedelt. Der Grundkörper wurde als instabiles luftempfindliches Öl isoliert^[3,4]; 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-s-indacen^[5] („ λ_{max} “ = 1.38 ^[1]) und 4,8-Bis(dimethylamino)-s-indacen^[6] („ λ_{max} “ = 1.03 ^[1]) sind dagegen stabil. Die Grenzorbitale lehren, das s-Indacen durch Donorreste in 4,8-Stellung und Acceptorreste in 2,6-Stellung stabilisiert werden sollte. Diesem Substitutionsmuster entsprechen 4,8-Bis(dimethylamino)-s-indacen^[6], 4,8-Dihydroxy-s-indacen-1,2,3,5,6,7-hexacarbonsäurehexamethylester^[7] und 1,3,5,7-Tetrakis(diethylamino)-2,6-diaza-s-indacen^[8] **1b**, das entsprechend „ λ_{max} “ = 1.22 ein delokalisiertes π -Elektronensystem aufweist und demzufolge als aromatisches (4n) π -System zu bezeichnen ist^[9].

Gemäß „ λ_{max} “ = 1.18 sollte auch ein 1,3,5,7-Tetraamino-s-indacen, z. B. **1a**, noch Doppelbindungsdelokalisierung zeigen, wegen seines Elektronenreichtums allerdings schwieriger zu handhaben sein als **1b**. Wie **1b** aus **2b** müßte sich **1a** aus **2a** durch Reduktion gewinnen lassen. **2a** ist ein Derivat



des s-Indacen-Dikations, das, obwohl ein 10π -Elektronensystem, bislang unbekannt ist. s-Indacen-Dikationen sollten, legt man die berechneten Bindungsordnungen^[10] zugrunde, aus einem aromatischen Sextett und zwei anellierten Allylkationeneinheiten zusammengesetzt sein (im Gegensatz dazu weisen s-Indacen-Dianionen gemäß den berechneten Bindungsordnungen und den gemessenen ^1H -NMR-Spektren ein delokalisiertes 14π -Elektronensystem auf^[10-12]).

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dr. K. Polborn, Dipl.-Chem. C. Seifert, Dr. H.-U. Wagner
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, W-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.