

Schema 1. Zur Erläuterung siehe Text und [17].

erhalten. Einer vollständigen Rotation des TMM-Liganden würde nach den Rechnungen für **5** eine Rotationsbarriere von etwa 50 kcal mol<sup>-1</sup> entgegenstehen. Diese hohe Barriere ist die Konsequenz der Bindungsverhältnisse (MO-Schema C in Abb. 2), wonach **5** durch drei entartete Grenzstrukturen vom Typ **7** wiedergegeben werden kann.

Aus der Elektronenkonfiguration von **2** können verwandte *triangulo*-Cluster (z. B. mit Heteroanaloga von TMM oder mit anderen ML<sub>2</sub>-Fragmenten) abgeleitet werden, deren Synthese eine interessante Herausforderung ist.

### Experimentelles

**1:** 0,625 g (3,39 mmol) Li<sub>2</sub>[C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> · 2 TMEDA<sup>[5]</sup> werden in THF bei -78 °C mit 1,67 g (3,39 mmol) [RhCl(cod)]<sub>2</sub> umgesetzt. Man läßt die Temperatur auf 20 °C ansteigen und rührt noch 1 h. Abziehen des THF und Filtrieren des in Toluol gelösten Rückstands durch wenig Kieselgur ergibt eine dunkelrote Lösung von **1**, welches bei -20 °C aus Toluol/Hexan kristallisiert wird. **1** ist nicht lagerfähig, und zersetzt sich in Lösung bei 20 °C innerhalb von 10 h. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): δ = 4,6 (s, br, 8 HC =), 2,0 (s, br, 8 CH<sub>3</sub>), 1,6 (s, TMM).

**2:** Aus Lösungen von **1** in Toluol/Hexan kristallisiert **2** bei 20 °C innerhalb von 24 h in dunkelroten, luftbeständigen Kristallen. **2** zersetzt sich in Lösung innerhalb von 50 h. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, [D<sub>6</sub>]Toluol, TMS int., wegen geringer Löslichkeit nicht vollständig auszuwerten): δ = 4,6 (s, br, 12 HC =), 2,1 (s, br, 12 CH<sub>3</sub> aus COD), 2,2–0,9 (mehrere Signale, TMM nicht identifizierbar), -13,4 (q, <sup>1</sup>J(<sup>103</sup>Rh-<sup>1</sup>H) = 14 Hz, μ<sub>3</sub>-H).

Eingegangen am 19. Oktober 1990 [Z 4243]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 131833-02-8; **2**, 131863-68-8; **3**, 66454-32-8; **4**, 131833-03-9; **5**, 131863-69-9; Li<sub>2</sub>[C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> · 2 TMEDA, 107901-60-0; [RhCl(cod)]<sub>2</sub>, 12092-47-6.

- [1] M. D. Jones, R. D. W. Kemmitt, *Adv. Organomet. Chem.* **27** (1987) 279.
- [2] B. Trost, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1.
- [3] G. F. Emerson, K. Ehrlich, W. P. Giering, P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 3172; A. Almenningen, A. Haaland, K. Wahl, *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 1145.
- [4] M. J. Fildes, S. A. R. Knox, A. G. Orpen, M. L. Turner, M. I. Yates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1680.
- [5] J. Klein, A. Medlik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 275.
- [6] ENRAF-Nonius CAD4, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, Messung bei 293 K. **2**: P<sub>1</sub> (Nr. 2), a = 1213,8(1), b = 1264,5(2), c = 1150,5(2) pm, α = 113,50(2), β = 97,18(1), γ = 112,20(1); V = 1,4181(5) nm<sup>3</sup>, Z = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1,612 g cm<sup>-3</sup>, Kristall 0,5 × 0,1 × 0,1 mm; empirische Absorptionskorrektur nach der PSI-Scan-Methode, 5874 unabhängige Reflexe, davon 5484 Reflexe mit I > 3σ(I) im Bereich 6 < θ < 27° verwendet; Nichtwasserstoffatome anisotrop, μ<sub>3</sub>-H-Atom isotrop verfeinert, übrige H-Atome mit einer Ausnahme gefunden, aber in der Verfeinerung nur mitgeführt, Korrektur für Sekundärestinktion; R = 0,027, R<sub>w</sub> = 0,045 (statistische Gewichtung), 285 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55097, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) 271,5, 273,0 pm (2 ×) für [(μ<sub>3</sub>-H)(μ<sub>3</sub>-Cp)(RhCp)<sub>3</sub>]; O. S. Mills, E. F. Paulus, *J. Organomet. Chem.* **11** (1968) 587; b) 280,2 (4 ×), 297,1 pm (2 ×) für [(μ<sub>3</sub>-H)Rh(cod)]<sub>3</sub>; M. Kulzick, R. T. Price, E. L. Muettterties, *Organometallics* **1** (1982) 1256; c) 261,0 (2 ×), 282,9 pm (4 ×) für [(μ<sub>3</sub>-H)Rh(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>; J. S. Ricci, T. F. Koetzle, R. J. Goodfellow, P. Espinet, P. M. Maitlis, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1828.
- [8] 185–187 pm für [(μ<sub>3</sub>-H)Rh(η<sup>5</sup>-C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, durch Neutronenbeugung; [7c].
- [9] R. Hoffmann, *Science (Washington DC)* **211** (1981) 995; T. A. Albright, *Tetrahedron* **38** (1982) 1339; R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711, zit. Lit.
- [10] Zur Betrachtung von Hydridoclustern als protonierte anionische Clustersysteme: R. Hoffmann, B. E. R. Schilling, R. Bau, H. D. Kaesz, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6088.

- [11] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo: *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York 1985, S. 364 ff.
- [12] Die zwischen 1b<sub>1</sub> und a<sub>2</sub> sowie zwischen b<sub>2</sub> und 3a<sub>1</sub> mager gezeichneten drei MOs von **3** sind nahezu vollständig als π- und π\*-Orbitale der Olefinliganden sowie metallzentrierte p-AO-Anteile von Rh zu bezeichnen. Von diesen MOs leiten sich entsprechende Orbitale des trimeren Bausteins **4** ab, die für die Bindung von TMM und H keine direkte Rolle spielen und auch im Gesamtcluster (Abb. 2, MO-Schema C) fast unbeeinflusst wieder auftauchen. Die schraffierten Blöcke in **B** und **C** entsprechen dabei je 15 MOs (12 mit Rh-d-Charakter), die aus den fünf niedrigsten Orbitalen von **3** (MO-Schema A) resultieren.
- [13] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1397; R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *ibid.* **36** (1962) 2179, 3489; *ibid.* **37** (1962) 2872. H<sub>ij</sub>-Matrixelemente: J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3686. Wellenfunktionen und Ionisierungspotentiale von Rh: A. R. Pinhas, T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **63** (1980) 29. Modellgeometrien: adaptiert aus der Struktur von **2**.
- [14] Die MOs π<sub>3</sub> und 2e bzw. **3** von TMM spielen für die Bindungsverhältnisse in **5** und **2** keine dominante Rolle.
- [15] Ohne Anlagerung von μ<sub>3</sub>-H<sup>±</sup>, d. h. formal ohne den Transfer von zwei Elektronen des Clustergerüsts zum (in **2** hydridischen) μ<sub>3</sub>-H-Atom, hätte ein zweifach reduziertes **4** oder ein dazu isoelektronisches System, obwohl auch isoelektronisch zu **5**, zwei Elektronen im zweifach entarteten LUMO (MO-Schema B). Dies entspräche einem offenschaligen Triplett- oder einem Jahn-Teller-instabilen Singulett-Zustand.
- [16] Auch bei Vollbesetzung der beiden LUMO-Niveaus im MO-Schema C (48 VE) sollte wegen ihres Rh-Rh-bindenden Charakters und des großen Abstandes zum nächsthöheren (Rh-Rh-antibindenden) MO noch eine stabile Elektronenkonfiguration vorliegen.
- [17] Die drei [Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]-Einheiten von **5** relaxieren in den Modellrechnungen unter Beibehaltung der C<sub>3v</sub>-Symmetrie des Gesamtclusters (den Pfeilen in **6** entsprechend) durch Kippen in Richtung Hydrid, gleichsinnige Seitwärts-Auslenkung und Drehung um ihre lokalen C<sub>2</sub>-Achsen, was die Drehung des TMM um die C<sub>3</sub>-Achse bedingt. Die geometrieoptimierte Struktur von **5** entspricht dem räumlichen Bau von **2**.

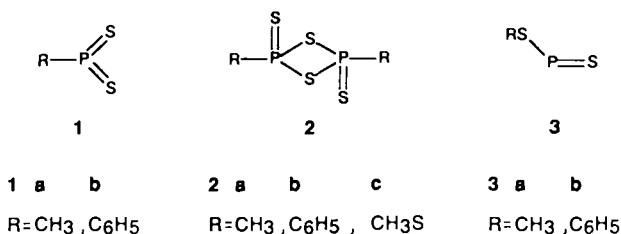
## RS-P=S in der Gasphase – erstmalige Erzeugung von (Organothio)thioxophosphanen\*\*

Von Helmut Keck, Wilhelm Kuchen\*, Heike Renneberg, Johan K. Terlouw und Herman C. Visser

Professor Rolf Appel zum 70. Geburtstag gewidmet

Organodithioxophosphorane RP(=S)<sub>2</sub> **1** entstehen durch Erhitzen ihrer Dimere, der Dithiadiphosphetandisulfide [RP(S)S]<sub>2</sub> **2**, im Vakuum<sup>[1]</sup>. Als Liganden können sie in Komplexen stabilisiert werden<sup>[2]</sup>, mit R = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (Supermesityl) läßt sich monomeres **1** kinetisch stabilisieren und in Substanz isolieren<sup>[3]</sup>.

Darüber hinaus werden Verbindungen des Typs **1** als Intermediate bei Synthesen mit Lawesson-Reagens (**2**: R =



[\*] Prof. Dr. W. Kuchen, Dr. H. Keck, Dipl.-Chem. H. Renneberg  
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität  
Universitätsstraße 1, W-4000 Düsseldorf 1

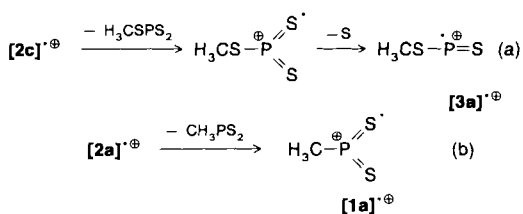
Prof. Dr. J. K. Terlouw  
McMaster University, Department of Chemistry  
1280 Main Street West, Hamilton, Ontario L8S 4M1 (Kanada)  
H. C. Visser  
Analytical Chemistry Laboratory, University of Utrecht (Niederlande)

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

*p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) diskutiert<sup>[4]</sup>. Kürzlich wurde über die Erzeugung eines strukturell vergleichbaren Chlordithioxophosphorans CIP(=S)<sub>2</sub> im Vakuum und seine Charakterisierung durch Photoelektron-Spektroskopie berichtet<sup>[11]</sup>.

Über die Existenz der zu **1** isomeren (Organothio)thioxophosphane **3** mit dreiwertigem Phosphor der Koordinationszahl zwei ist unseres Wissens nichts bekannt. Wir konnten nun zeigen, daß stabile (Organothio)thioxophosphane RS-P=S **3a** und **3b** unter unimolekularen Bedingungen durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS)<sup>[5]</sup> erzeugt werden können.

Radikalkationen der Zusammensetzung „[RPS<sub>2</sub>]<sup>•+</sup>“ entstehen beim massenspektrometrischen Zerfall [Elektronenstoßionisation (EI), 70 eV] der Molekülonen der Dithiadiphosphetandisulfide **2a–2c**<sup>[6]</sup>. Intensive Signale für Ionen der Zusammensetzung [CH<sub>3</sub>PS<sub>2</sub>]<sup>•+</sup> (*m/z* 110) treten sowohl im EI-Massenspektrum von **2c** als auch in dem von **2a** auf. Diese Radikalkationen bilden sich aus [2c]<sup>•+</sup> durch Ringspaltung, Abgabe von CH<sub>3</sub>SPS<sub>2</sub> sowie nachfolgende Schwefeleliminierung [Gl. (a)] und aus [2a]<sup>•+</sup> durch Verlust von CH<sub>3</sub>PS<sub>2</sub> nach Ringöffnung [Gl. (b)].



Es ist anzunehmen, daß Ionen der Zusammensetzung [CH<sub>3</sub>PS<sub>2</sub>]<sup>•+</sup> (*m/z* 110) je nach Genese eine unterschiedliche Struktur haben, die sich zum einen von einem (Methylthio)thioxophosphan [3a]<sup>•+</sup> und zum anderen von einem Dithioxophosphoran [1a]<sup>•+</sup> ableitet. Um dies zu überprüfen, wurden die Ionen mit *m/z* 110 massenselektiert und ihre Stoßaktivierungs(CA)-Massenspektren<sup>[7, 8]</sup> aufgenommen, die sich, aufgrund der Herkunft der Ionen, voneinander unterscheiden: Bei den aus **2c** erzeugten Ionen finden sich intensive Signale für PS<sup>•+</sup> (*m/z* 63) und [CH<sub>3</sub>S]<sup>•+</sup> (*m/z* 47) (Abb. 1a). Die Abspaltung einer intakten Methylgruppe belegt, daß keine Isomerisierungsreaktion unter Beteiligung

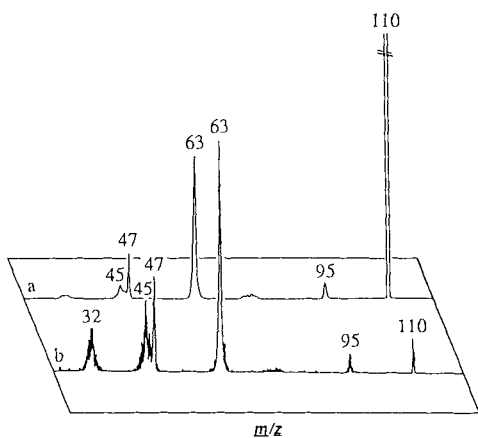


Abb. 1. CA- (a) und NR-Massenspektrum (b) von „[CH<sub>3</sub>PS<sub>2</sub>]<sup>•+</sup>“ (*m/z* 110) (erzeugt aus **2c**).

der Methylgruppe, wie H-Wanderung von C an S, stattgefunden hat. Somit liegt der Schluß nahe, daß die Ionen mit *m/z* 110 in diesem Falle tatsächlich die Struktur [3a]<sup>•+</sup> mit einer C-S-Bindung aufweisen. Das NR-Massenspektrum (Neutralisation mit Xe, Reionisation mit O<sub>2</sub>)<sup>[8]</sup> (Abb. 1b) zeigt, daß auch das neutrale (Methylthio)thioxophosphan **3a** (C<sub>s</sub>) existenzfähig ist: Es wird nämlich nicht nur ein „Survivor-Signal“ bei *m/z* 110 beobachtet, sondern die Charakteristiken von CA- und NR-Massenspektrum stimmen überein.

Hingegen unterscheidet sich das CA-Massenspektrum (Abb. 2a) der nach Gleichung (b) aus **2a** erzeugten Ionen

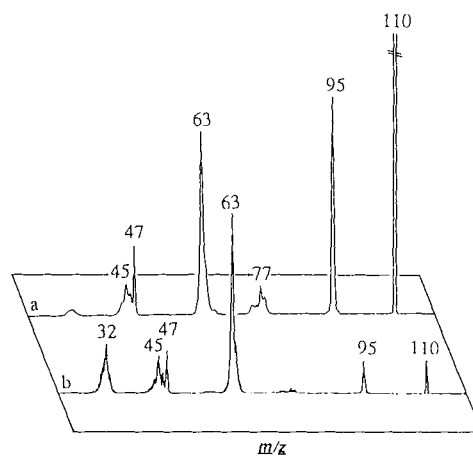
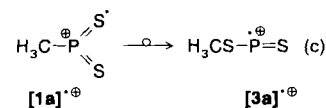


Abb. 2. CA- (a) und NR-Massenspektrum (b) von „[CH<sub>3</sub>PS<sub>2</sub>]<sup>•+</sup>“ (*m/z* 110) (erzeugt aus **2a**).

mit *m/z* 110 von dem der Ionen, die nach Gleichung (a) aus **2c** generiert worden sind (Abb. 1a). Auffälligster Unterschied ist die hohe Intensität des Signals für [PS<sub>2</sub>]<sup>•+</sup> (*m/z* 95: Basispeak). Am wahrscheinlichsten ist es, daß letzteres durch Abspaltung einer Methylgruppe aus [1a]<sup>•+</sup> entsteht. Es treten jedoch auch Signale für [CH<sub>3</sub>S]<sup>•+</sup> (*m/z* 47) auf, die nur aus [3a]<sup>•+</sup> resultieren können. Offensichtlich erfährt die Methylgruppe in [1a]<sup>•+</sup> eine [1,2]-Verschiebung von P an S unter Bildung von [3a]<sup>•+</sup> und Erniedrigung der Koordinationszahl des Phosphors von drei nach zwei [Gl. (c)].



In diesem Falle sollten die Ionen mit *m/z* 110 nebeneinander in den Strukturen [3a]<sup>•+</sup> und [1a]<sup>•+</sup> vorliegen. Das zugehörige NR-Massenspektrum (Abb. 2b) stimmt jedoch mit dem von [3a]<sup>•+</sup> (Abb. 1b) überein, so daß sich keinerlei Anhaltspunkte für einen Zerfall von **1a** ergeben. Es ist anzunehmen, daß bei der Neutralisierung nur Neutramoleküle der Struktur **3a** entstehen, weil das in einem hochangeregten Zustand entstandene **1a** unmittelbar vor der Reionisierung in der zweiten Stoßzelle vollständig zu **3a** isomerisiert.

Semiempirische MO-Rechnungen (MNDO)<sup>[9]</sup> erhärten die experimentellen Befunde. Hiernach ist bemerkenswerterweise das ionisierte (Methylthio)thioxophosphan [3a]<sup>•+</sup> ( $\Delta H_f^\circ = 219 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) thermodynamisch stabiler als das ionisierte isomere Methylthiodithioxophosphoran [1a]<sup>•+</sup>

( $\Delta H_f^0 = 242 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Für **3a** ergibt sich  $\Delta H_f^0$  zu  $-9 \text{ kcal mol}^{-1}$ , für **1a** zu  $21 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Im EI-Massenspektrum des 2,4-Diphenyl-1,3,2,4-dithiadiphosphetan-2,4-disulfids **2b** findet sich ein intensives Signal für Ionen der Zusammensetzung „[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PS<sub>2</sub>]<sup>+</sup>“ ( $m/z$  172), die direkt aus den Molekülionen [2b]<sup>+</sup> entstehen und für die ebenfalls die Struktur eines Phenylthiothioxophosphorans [1b]<sup>+</sup> oder eines (Phenylthio)thioxophosphans [3b]<sup>+</sup> zu diskutieren ist.

Signale bei  $m/z$  77 ([C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>) und 51 ([C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>]<sup>+</sup>) im CA-Massenspektrum (Abb. 3a) von „[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PS<sub>2</sub>]<sup>+</sup>“ belegen, daß sie eine intakte Phenylgruppe enthalten. Konsekutive Abspaltungen von S zu  $m/z$  140 und  $m/z$  108 sind ein Indiz für das Vorliegen der Struktur [1b]<sup>+</sup>. Die Ionen [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S]<sup>+</sup> ( $m/z$  109), die sich nur aus [3b]<sup>+</sup> bilden können, und [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P]<sup>+</sup> ( $m/z$  139), deren Entstehung nur aus [1b]<sup>+</sup> erklärt werden kann, lassen den Schluß zu, daß Radikalkationen „[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PS<sub>2</sub>]<sup>+</sup>“ in Form von [1b]<sup>+</sup> und [3b]<sup>+</sup> nebeneinander existieren. Analog wie bei den Ionen, die aus **2a** stammen, geht auch hier aus dem NR-Massenspektrum (Abb. 3b) hervor, daß aus beiden Komponenten des Ionenmischens nur neutrales **3b** (C<sub>6</sub>) entsteht. Neutrales **1b** muß

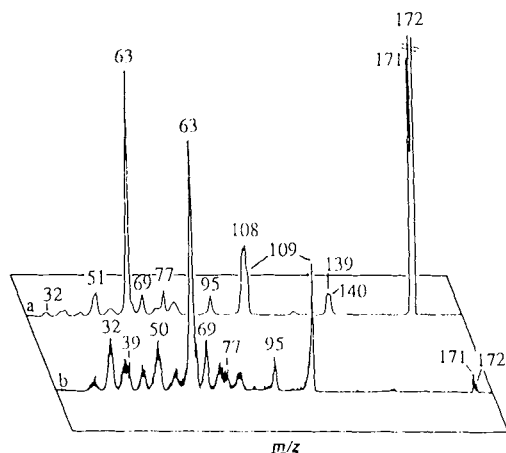


Abb. 3. CA- (a) und NR-Massenspektrum (b) von „[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PS<sub>2</sub>]<sup>+</sup>“ ( $m/z$  172) (erzeugt aus **2b**).

sich also in das (Phenylthio)thioxophosphan **3b** umgelagert haben. Abbildung 3b zeigt nämlich ein Survivor-Signal bei  $m/z$  172, das allerdings nur von geringer Intensität ist. Die Spektrcharakteristik des NR- unterscheidet sich jedoch von der des CA-Massenspektrums. Im ersteren tritt nur noch ein intensives Signal für [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S]<sup>+</sup> ( $m/z$  109) auf, das nur mit der Thioxophosphan-Struktur [3b]<sup>+</sup> verträglich ist, während das Signal für [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P]<sup>+</sup> ( $m/z$  108) im CA-Massenspektrum, das als charakteristisch für das Vorliegen von [1b]<sup>+</sup> angesehen werden kann, nicht mehr vorhanden ist.

Die Ergebnisse zeigen, daß sowohl die neutralen Moleküle RP(=S)<sub>2</sub> **1a** und **1b** als auch ihre einfach positiv geladenen Ionen zu (Organothio)thioxophanen RS – P = S **3a** und **3b** bzw. zu den entsprechenden Ionen isomerisieren. Einmal mehr erweist sich damit die NRMS<sup>[10]</sup> als wirksame Methode zur Erzeugung hochreaktiver Phosphorverbindungen niedriger Koordinationszahl, für die es bisher keinen anderen Syntheseweg gibt.

Eingegangen am 13. März 1990 [Z 3854]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] M. Meisel, H. Bock, B. Solouki, M. Kremer, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1373.

- [2] a) G. J. Kruger, S. Lotz, L. Linford, M. van Dyk, H. G. Raubenheimer, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) 241; b) E. Lindner, K. Auch, G. A. Weiß, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* 119 (1986) 3076.  
[3] a) R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1004; b) J. Navech, J. P. Majoral, R. Kraemer, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5885; c) M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Ando, N. Inamoto, *Chem. Lett.* 1984, 317.  
[4] H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse, T. H. Chao, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 5018.  
[5] Übersichten: a) C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *Chem. Rev.* 87 (1987) 485; b) J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 805; c) H. Schwarz, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 685; d) J. L. Holmes, *Mass Spectrom. Rev.* 8 (1989) 513; e) F. W. McLafferty, *Science (Washington D. C.)* 247 (1990) 925.  
[6] a) EI-MS von **2a** und **2b**: H. Keck, W. Kuchen, *Phosphorus Sulfur* 4 (1978) 173; b) EI-MS von **2c**:  $m/z$  284 [M]<sup>+</sup> (15%), 205 (9), 157 (12), 142 (96), 110 (10), 95 (15), 79 (7), 63 (100), 47 (23), 45 (18).  
[7] Übersichten zur CA-Massenspektrometrie: a) K. Levsen, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 88 (1976) 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 509; b) *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77; c) J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* 20 (1985) 169.  
[8] Die CA-Massenspektren wurden mit einem Varian MAT 311 A (Düsseldorf) und einem VG ZAB-2F (Utrecht) aufgenommen. Auf letzterem Gerät wurden auch die NR-Massenspektren aufgenommen.  
[9] J. J. Stewart, *A General Molecular Orbital Package (MOPAC)*, QCPE-Programm 464 (Siemens 7.580-S); Energieoptimierung nach der Davidson-Fletcher-Powell (DFP)-Methode. Auf die Wiedergabe der gesamten strukturellen Details und Ladungsverteilungen wird aus Platzgründen verzichtet. Angaben hierzu werden auf Anfrage von den Autoren mitgeteilt.  
[10] a) H. Keck, W. Kuchen, H. Renneberg, J. K. Terlouw, *Phosphorus Sulfur* 40 (1988) 227; b) H. Keck, W. Kuchen, H. Renneberg, J. K. Terlouw, H. C. Visser, *Chem. Ber.* 122 (1989) 2265; c) *Z. Anorg. Allg. Chem.* 580 (1990) 181.

## Diphosphonio-isophosphindole, Phosphole mit planar umgebenem Phosphor\*\*

Von Alfred Schmidpeter\* und Martin Thiele

Professor Rolf Appel zum 70. Geburtstag gewidmet

Aus dem Heterocyclen-Quartett Pyrrol, Phosphol, Furan, Thiophen fällt Phosphol durch seine mangelnde Aromatizität heraus<sup>[1, 2]</sup>. Der bei cyclischer Delokalisierung zu erwartende Energiegewinn ist für die „Einebnung“ der Phosphor-Koordination zu gering (Inversionsbarriere in einem Phospholan:  $36 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[3]</sup>). In allen bisher untersuchten P-substituierten Phospholen ist der Phosphor daher pyramidal umgeben. Die bisher bekannten Phosphole ohne Substituenten am Phosphor sind bei Raumtemperatur nicht stabil; sie enthalten allerdings einen planar umgebenen Phosphor<sup>[1]</sup>. Immerhin ist die Inversionsbarriere in einem Phosphol auf  $16 \text{ kcal mol}^{-1}$  erniedrigt<sup>[2, 3]</sup>. Elektronenziehende Substituenten in 2,5-Stellung könnten einen schon im Grundzustand planar umgebenen Phosphor bewirken. Dies ist mit den 1,3-Bis(triphenylphosphonio)isophosphindolen **6** und **7** verwirklicht.

Das aus  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-*o*-xylol und Triphenylphosphan leicht zugängliche *o*-Xylylenbis(triphenylphosphonium)-Ion **1**<sup>[4]</sup> läßt sich mit Phosphortrichlorid<sup>[5]</sup> und Triethylamin zum 1,3-Bis(triphenylphosphonio)isophosphindol-Kation **3** cyclokondensieren. Als Zwischenstufe ist dabei nur das PCl<sub>2</sub>-substituierte Ylid-Kation **2**<sup>[6]</sup> spektroskopisch nachweisbar und auch isolierbar. **3** wird als Bromid isoliert und kann durch Füllen aus Methanol in BPh<sub>4</sub><sup>+</sup>, SbCl<sub>6</sub><sup>+</sup> oder HgI<sub>3</sub><sup>+</sup>-Salze überführt werden.

[\*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. M. Thiele  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

[\*\*] Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. 76. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 75. Mitteilung: K.-H. Zirzow, A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch. B43* (1988) 1475.