

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>] · 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 röhrt 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 lagersfähig, 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>2</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>n</sub>]Toluol, TMS int., wegen geringer Löslichkeit nicht vollständig auszuwerten): δ = 4.6 (s, br, 12 HC =), 2.1 (s, br, 12 CH<sub>2</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>] · 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, Mo<sub>κ</sub>-Strahlung, Messung bei 293 K. **2**: PT (Nr. 2), *a* = 1213.8(1), *b* = 1264.5(2), *c* = 1150.5(2) pm, *x* = 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 Sekundärextinktion; *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. Kulwick, R. T. Price, E. L. Muettter, *Organometallics* 1 (1982) 1256; c) 261.0 (2 ×), 282.9 pm (4 ×) für {[(μ<sub>3</sub>-H)Rh-(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>}<sub>2</sub>; J. S. Ricci, T. F. Koetze, R. J. Goodfellow, P. Espinet, P. M. Matliss, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1828.
- [8] 185–187 pm für {[(μ<sub>3</sub>-H)Rh(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</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 Cluster-systeme: R. Hoffmann, B. E. R. Schilling, R. Bau, H. D. Kaez, 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 Olefin-liganden sowie metallzentrierte p-AO-Anteile von Rh zu bezeichnen. Von diesen MOs leiten sich entsprechende Orbitale des trimeren Bausteins **4ab**, 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>z</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 offensichtlichen Triplet- 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>2</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 geometrieeoptimierte Struktur von **5** entspricht dem räumlichen Bau von **2**.

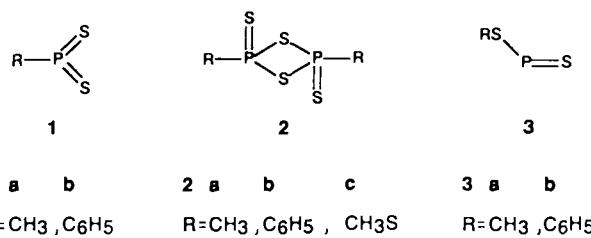
### RS-P=S in der Gashase – erstmalige Erzeugung von (Organothio)thioxophosphananen \*\*

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 Dithiadiphosphetandsulfide [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-iBu<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 =



**1 a b**      **2 a b c**      **3 a b**  
R=CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>    R=CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>S    R=CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

[\*] 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)

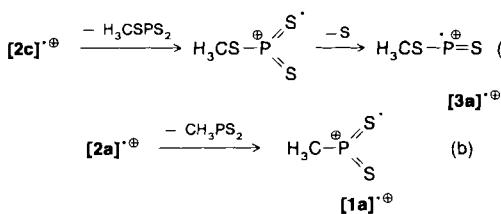
H. C. Visser  
Analytical Chemistry Laboratory, University of Utrecht (Niederlande)

[\*\*] 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 Photoelektronen-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 Molekülionen 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 Schwesteliminierung [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)thioxophosphoran **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

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)thioxophosphoran **3a** (C<sub>4</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

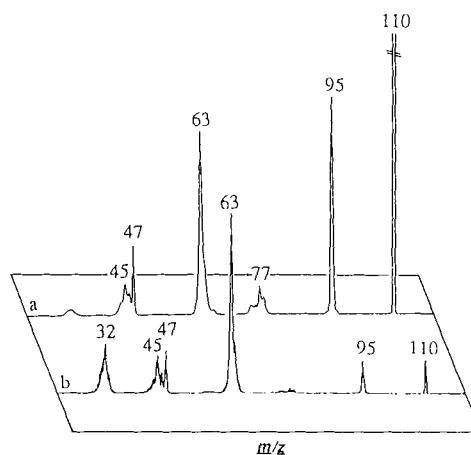


Abb. 2. CA- (a) und NR-Massenspektrum (b) von „[CH<sub>3</sub>PS<sub>2</sub>]<sup>•+</sup>“ (*m/z* 110) (erzeugt aus **2a**).

mit *m/z* 110 von dem der Ionen, die nach Gleichung (a) aus **2c** generiert worden sind (Abb. 1a). Auffälliger 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)].

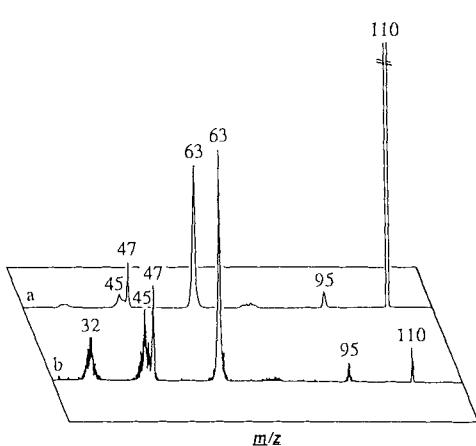
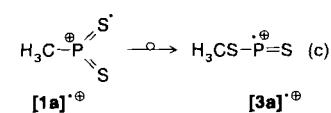


Abb. 1. CA- (a) und NR-Massenspektrum (b) von „[CH<sub>3</sub>PS<sub>2</sub>]<sup>•+</sup>“ (*m/z* 110) (erzeugt aus **2c**).



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 Neutralmoleküle 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)thioxophosphoran [3a]<sup>•+</sup> ( $\Delta H_f^0 = 219 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) thermodynamisch stabiler als das ionisierte isomere Methylidithioxophosphoran [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 El-Massenspektrum des 2,4-Diphenyl-1,3,2,4-dithiadiphosphetan-2,4-disulfids **2b** findet sich ein intensives Signal für Ionen der Zusammensetzung „ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}_2]^{+\bullet}$ “ ( $m/z$  172), die direkt aus den Molekülionen  $[\text{2b}]^{+\bullet}$  entstehen und für die ebenfalls die Struktur eines Phenylthioxophosphorans  $[\text{1b}]^{+\bullet}$  oder eines (Phenylthio)thioxophosphorans  $[\text{3b}]^{+\bullet}$  zu diskutieren ist.

Signale bei  $m/z$  77 ( $[\text{C}_6\text{H}_5]^{+\bullet}$ ) und 51 ( $[\text{C}_4\text{H}_3]^{+\bullet}$ ) im CA-Massenspektrum (Abb. 3a) von „ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}_2]^{+\bullet}$ “ 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  $[\text{1b}]^{+\bullet}$ . Die Ionen  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{S}]^{+\bullet}$  ( $m/z$  109), die sich nur aus  $[\text{3b}]^{+\bullet}$  bilden können, und  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]^{+\bullet}$  ( $m/z$  108), deren Entstehung nur aus  $[\text{1b}]^{+\bullet}$  erklärt werden kann, lassen den Schluß zu, daß Radikalkationen „ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}_2]^{+\bullet}$ “ in Form von  $[\text{1b}]^{+\bullet}$  und  $[\text{3b}]^{+\bullet}$  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 Ionen-gemisches nur neutrales **3b** ( $C_0$ ) entsteht. Neutrales **1b** muß

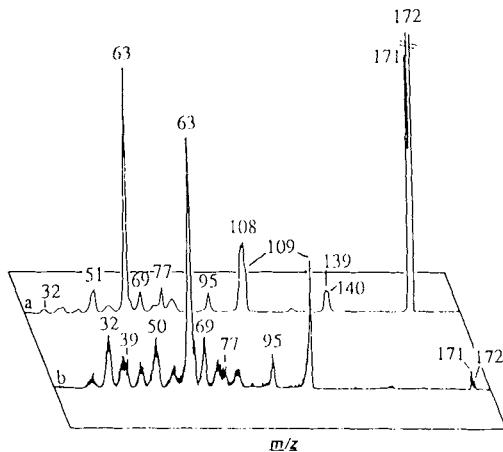


Abb. 3. CA- (a) und NR-Massenspektrum (b) von „ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}_2]^{+\bullet}$ “ ( $m/z$  172) (erzeugt aus **2b**).

sich also in das (Phenylthio)thioxophosphoran **3b** umgelagert haben. Abbildung 3b zeigt nämlich ein Survivor-Signal bei  $m/z$  172, das allerdings nur von geringer Intensität ist. Die Spektrencharakteristik des NR- unterscheidet sich jedoch von der des CA-Massenspektrums. Im ersten tritt nur noch ein intensives Signal für  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{S}]^{+\bullet}$  ( $m/z$  109) auf, das nur mit der Thioxophosphoran-Struktur  $[\text{3b}]^{+\bullet}$  verträglich ist, während das Signal für  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]^{+\bullet}$  ( $m/z$  108) im CA-Massenspektrum, das als charakteristisch für das Vorliegen von  $[\text{1b}]^{+\bullet}$  angesehen werden kann, nicht mehr vorhanden ist.

Die Ergebnisse zeigen, daß sowohl die neutralen Moleküle RP( $=\text{S}$ )<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. Yoshifumi, 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) El-MS von **2a** und **2b**: H. Keck, W. Kuchen, *Phosphorus Sulfur* **4** (1978) 173; b) El-MS von **2c**:  $m/z$  284 [ $M]^{\oplus}$  (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. Levens, 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 Davison-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 Phosphorkoordination zu gering (Inversionsbarriere in einem Phospholan: 36 kcal mol<sup>-1</sup><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 kcal mol<sup>-1</sup> 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*-xylool und Triphenylphospholan 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  $\text{PCl}_2$ -substituierte Ylid-Kation **2**<sup>[6]</sup> spektroskopisch nachweisbar und auch isolierbar. **3** wird als Bromid isoliert und kann durch Fällen aus Methanol in  $\text{BPh}_4^{\ominus}$ ,  $\text{SbCl}_6^{\ominus}$  oder  $\text{HgI}_3^{\ominus}$ -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.