

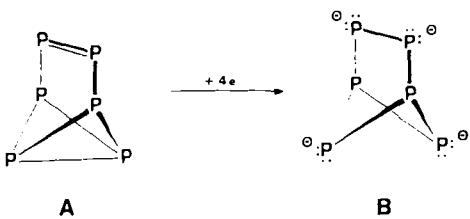
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Bicyclisches P_6 als Komplexligand **

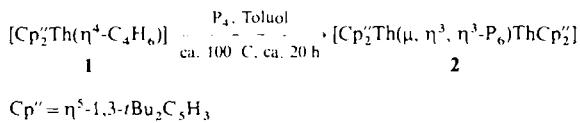
Von *Otto J. Scherer**, *Bernd Werner*, *Gert Heckmann*
und *Gotthelf Wolmershäuser*

*Frau Professor Marianne Baudler
zum 70. Geburtstag gewidmet*

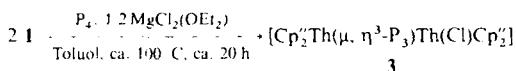
Denkt man sich im bislang unbekannten Hexaphosphabenzvalen A¹¹ eine Kante sowie eine Bindung der Doppelbindung durch eine 4e-Reduktion geöffnet, dann entsteht formal das bicyclische P₆⁴⁻-Anion B.



Die Cothermolyse des Butadienkomplexes **1** und **P₄** führt in ca. 30 % Ausbeute zum Thorium-Zweikernkomplex **2** mit einer neuen Strukturvariante des **P₆**-Liganden^[2].



Setzt man **1** mit P_4 in Gegenwart von $MgCl_2$ um, dann bildet sich in ca. 80% Ausbeute der Zweikernkomplex **3**, der nur dann die beim Thorium fast ausschließlich vorliegende Oxidationsstufe **IV** erreicht, wenn man den substituentenfreien Phosphorliganden als *cyclo-P₃³⁻* beschreibt, das seinerseits mit *cyclo-S₃¹³* iso(valenz)elektronisch ist.



2 bildet bernsteinfarbene, 3 gelborange, extrem lufempfindliche Kristalle, die in Dichlormethan sehr gut, in Toluol gut und in Hexan schlecht löslich sind.

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. B. Werner,
Dipl.-Chem. G. Heckmann [*], Dr. G. Wolmershäuser [*]
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

[1] Röntgenstrukturanalysen

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

Im ^{31}P -NMR-Spektrum^[4] findet man für **2** ein AA'MM'Q₂-System; bei **3** beobachtet man bei 293 K ein breites Singulett, das bei 193 K in ein A₂B-System übergeht (vgl. dazu Abb. 2). Die Rotationsbarriere der *cyclo-P₃*-Scheibe beträgt ca. 44 kJ mol⁻¹^[4].

Die Röntgenstrukturanalyse^[5] weist **2** als eine Käfigverbindung aus, deren Th_2P_6 -Gerüst aus einem P_6 -Bicyclus (vgl. dazu **B**) besteht, dessen Fünfringe von jeweils einem Th-Atom überdacht sind (Abb. 1). Wie im strukturverwandten

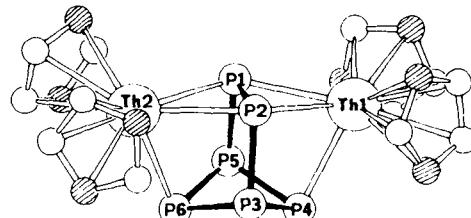


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Th1-P1 2.878 (7), Th1-P2 2.921 (7), Th1-P4 2.840 (7), Th2-P1 2.919 (7), Th2-P2 2.899 (7), Th2-P6 2.847 (7), Th1-Cp" (Zentrum) 2.55-2.58, Th2-Cp" (Zentrum) 2.57/2.57, P1-P2 2.183 (10), P2-P3 2.271 (9), P1-P5 2.281 (10), P3-P4 2.235 (10), P3-P6 2.227 (11), P5-P4 2.228 (10), P5-P6 2.212 (10), P3-···P5 3.01, P4-···P6 2.97; P1-Th1-P2 44.2 (2), P2-Th1-P4 73.6 (2), P1-Th1-P4 74.9 (2), P1-Th2-P2 44.1 (2), P2-Th2-P6 74.8 (2), P1-Th2-P6 73.0 (2), Th1-P1-Th2 134.1 (2), Th1-P2-Th2 133.0 (3), Th1-P1-P2 68.9 (3), Th2-P1-P2 67.5 (3), Th1-P2-P1 66.9 (3), Th2-P2-P1 68.5 (3), Th1-P1-P5 85.6 (3), Th2-P1-P5 88.9 (3), Th1-P2-P3 88.8 (3), Th2-P2-P3 85.2 (3), Th1-P4-P3 91.5 (3), Th1-P4-P5 87.5 (3), Th2-P6-P3 87.3 (3), Th2-P6-P5 92.2 (3), P1-P2-P3 100.0 (4), P2-P1-P5 100.9 (4), P2-P3-P4 100.0 (4), P2-P3-P6 101.7 (4), P1-P5-P4 101.0 (4), P1-P5-P6 99.4 (4), P4-P3-P6 83.5 (4), P4-P5-P6 84.0 (4), P3-P4-P5 84.8 (4), P3-P6-P5 85.4 (4).
 $\textcircled{O} = \text{C}_6\text{Bu}_5$.

tricyclischen Polyphosphoran $P_6(C_5Me_5)_2$ ^{4[6, 7b]} ist auch hier P1-P2 mit 2.18 Å am kürzesten (bei 4 ist an jedes dieser Atome ein η^1 - C_5Me_5 -Substituent gebunden). Mit 2.27 und 2.28 Å sind die Abstände P2-P3 bzw. P1-P5 deutlich länger als der Vergleichswert 2.19 Å bei 4^{16, 7b]}. Der Mittelwert der restlichen vier P-P-Bindungslängen (P3 bis P6) weicht mit 2.225 Å nur geringfügig von $\bar{d}(P-P) = 2.21$ Å des P_4 -Tetraeders ab. Bei den strukturell charakterisierten P_6R_4 -Verbindungen **5a** ($R = tBu$)^{17a]} und **5b** ($R = C_5Me_5$)^{17b]}, deren P_6 -Gerüst aus einem Fünfring mit anelliertem Dreiring besteht^{17c]}, beträgt $\bar{d}(P-P)$ 2.195 Å^{17a]} bzw. 2.221 Å^{17b]}. Die Th-P-Bindungslängen von 2 (2.84 bis 2.92 Å, Abb. 1) liegen in dem für Thorium-Phosphidokomplexe^{18]} gefundenen Bereich. Während die Atome Th1 P1 P2 Th2 (Diederwinkel = 165.1°) nahezu in einer Ebene liegen, findet man für den Diederwinkel P3P5P4/P3P5P6 129.9°.

Die Röntgenstrukturanalyse^[5] von 3 (Abb. 2) zeigt, daß der Abstand von Th1 zum Zentrum des P_3 -Ringes mit 2.57 Å um ca. 0.1 Å kürzer ist als der entsprechende Wert für Th2 (2.68 Å). Demgemäß ist der Th1-P1-Abstand mit 2.81 Å besonders kurz und Th2-P1 mit 2.99 Å der längste Th-P-Abstand des Moleküls. Für den Mittelwert des P-P-Abstandes im fast gleichseitigen P-Dreieck ($2 \times 2.192, 1 \times 2.171$ Å) findet man 2.185 Å, ein Wert, der etwas länger als der berechnete (2.174 Å) für *cyclo-P₃* ist^[3c] und mit den P-P-Abständen der Substanzklasse [(triphos)M(μ, η^3 - P_3)M(triphos)]ⁿ⁺, z. B. M = Co, n = 2, triphos = $CH_3C(CH_2PPH_2)_3$, vergleichbar ist^[19]. Die Koordinationsumgebung von Th1 (Winkelsumme Th1Cp" Cp'' *cyclo-P₃* (Zentrum) = 356°) weicht nur geringfügig von der exakt trigonal-planaren des Th-Atoms in [Th{ η -C₅H₃(SiMe₃)₂}]^[10] ab, während Th2 von den vier Liganden Cl, Cp'' , Cp'' , *cyclo-P₃* (Zentrum) verzerrt-tetraedrisch

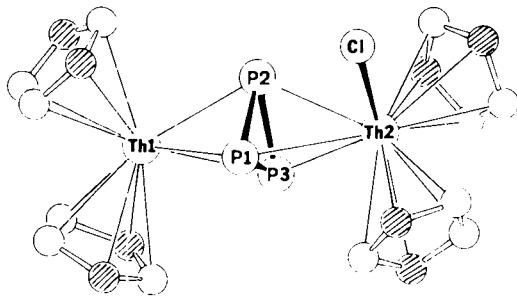


Abb. 2. Struktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Th1-P1 2.809 (6), Th1-P2 2.898 (7), Th1-P3 2.892 (6), Th2-P1 2.994 (7), Th2-P2 2.974 (8), Th2-P3 2.910 (6), Th2-Cl 2.675 (5), Th1-Cp'' (Zentrum) 2.54 2.54, Th2-Cp'' (Zentrum) 2.59 2.605, P1-P2 2.171 (9), P1-P3 2.192 (9), P1-P3 2.192 (8), P1-Th1-P2 44.7 (2), P2-Th1-P3 44.5 (2), P1-Th1-P3 45.2 (2), P1-Th2-P2 42.7 (2), P2-Th2-P3 43.7 (2), P1-Th2-P3 43.6 (2), P1-Th2-Cl 82.9 (2), P2-Th2-Cl 80.5 (2), P3-Th2-Cl 120.1 (2). ⊙ = CrBu.

umgeben ist. Die Abstände $\text{Cl} \cdots \text{P}1$ und $\text{Cl} \cdots \text{P}2$ liegen mit 3.76 bzw. 3.66 Å im nichtbindenden Bereich.

Arbeitsvorschrift

2 [3]: 2.00 g (3.12 mmol) 1 [11], gelöst in 10 mL Toluol, und 0.77 g (6.24 mmol) P_4 [und 0.16 g (0.94 mmol) $\text{MgCl}_2(\text{OEt}_2)$] werden im verschlossenen Schlenkrohr bei 100 °C ca. 20 h gerührt ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle), wobei die orangefarbene Lösung langsam dunkler wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels und anschließender Sublimation von P_4 (0.01 Torr, 60 °C, 1 h) wird der feste, rotbraune Rückstand nur bei 2 einige Male mit je 5 mL kaltem Hexan gewaschen. 2 fällt als gelbes Pulver an ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Reinheit > 90%). Nach Aufnehmen in Toluol, Filtration über Filterflocken [bei 3 scheidet sich geringe Mengen eines rotbraunen, in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslichen Niederschlags ab] und Kristallisation bei –18 °C erhält man 0.66 g (31%) [1.64 g (81%)] bernsteinfarbene [gelborange] Kristalle [teilweise verwachsene Nadeln].

Eingegangen am 12. November 1990 [Z 4276]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

1. 132018-66-9. 2. 132018-69-8; 2 · 3 Toluol. 132018-69-0; 3. 132018-68-9; P_4 . 12185-10-3.

- [1] Theoretische Untersuchungen wurden an den P_6 -Isomeren Hexaphosphabenzol, Hexaphosphaprisman und Hexaphospha-Dewarbenzol durchgeführt. R. Janoschek, *Chem. Ber.* 122 (1989) 2121, zit. Lit.
- [2] Neueste Übersicht: O. J. Scherer, *Angew. Chem. 102* (1990) 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1104.
- [3] Für ab-initio-Studien siehe: a) J. E. Rice, R. D. Amos, N. C. Handy, T. J. Lee, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 963; b) J. K. Burdett, C. J. Marsden, *New J. Chem.* 12 (1988) 797; c) T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* 166 (1990) 303.
- [4] $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, 85 proz. H_3PO_4 ext.): 2 (293 K, $[\text{D}_6]$ Toluol): AA'M'M'Q₂-System ($\text{AA}' = \text{P}3\text{P}_5$, $\text{MM}' = \text{P}1\text{P}_2$, $\text{Q} = \text{P}4\text{P}_6$). $\delta(\text{P}_{\text{AA}'}) = 125.3$ („q“), $\delta(\text{P}_{\text{MM}'}) = 18.4$ (entartetes AA'M'M'-Teilspektrum), $\delta(\text{P}_Q) = -41.9$ (t), $^1\text{J}(\text{AQ}) = ^1\text{J}(\text{A}'\text{Q}) = 200$ Hz, $^1\text{J}(\text{MM}') = 159$ Hz, $^1\text{J}(\text{AM}) = ^1\text{J}(\text{A}'\text{M}') = 239$ Hz, $^2\text{J}(\text{MQ}) = ^2\text{J}(\text{M}'\text{Q}) = 0.5$ Hz, $^2\text{J}(\text{AM}') = ^2\text{J}(\text{A}'\text{M}) = 12$ Hz, $^2\text{J}(\text{AA}') = 1.0$ Hz. Spektrensimulation (PANIC-Programm, Version 850501.1, Fa. Bruker), Basisparameter: $^1\text{J}(\text{AQ}) = ^1\text{J}(\text{A}'\text{Q}) = 200$ Hz, $^1\text{J}(\text{MM}')$ und $^1\text{J}(\text{AM}) = ^1\text{J}(\text{A}'\text{M}')$ aus der Berechnung des entarteten AA'M'M'-Teilspektrums ($^2\text{J}(\text{AA}') = 0$); 3 (293 K, CD_2Cl_2): $\delta = -75.7$ (s, $\Delta\nu_{1,2} = 300$ Hz), 193 K: A,B-System ($\text{A} = \text{P}1\text{P}_2$, $\text{B} = \text{P}_3$), $\delta(\text{P}_A) = -69.7$ (d), $\delta(\text{P}_B) = -94.5$ (t), $^1\text{J}(\text{AB}) = 166.7$ Hz, $T_c = 263 \pm 5$ K, $\Delta G_{\text{f}}^{\circ} = 44 \pm 3$ kJ mol^{–1}. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 293 K, C_6D_6): 2: $\delta = 6.27$ (dd, br., 4 H), 6.11 (dd, br., 4 H), 5.50 (dd, br., 4 H), $^3\text{J}(\text{HH}) \approx ^4\text{J}(\text{HH}) \approx 2$ Hz, 1.65 (s, 36 H), 1.29 (s, 36 H); 3: Je zwei symmetriequivalente Cp''-Liganden pro Thorium. Cp'' an Th2 mit diasterotopen Gruppen, Cp'' an Th1: $\delta = 7.1$ (t, 2 H), 5.78 (d, 4 H), $^3\text{J}(\text{HH}) = 2.6$ Hz, 4 H), 1.38 (s, 36 H), Cp'' an Th2: $\delta = 6.39$ (dd, 2 H), 6.13 (dd, 2 H), 6.09 (dd, 2 H), $^3\text{J}(\text{HH}) \approx ^4\text{J}(\text{HH}) \approx 1.6$ Hz, 1.67 und 1.65 (s, 18 H).

- [5] a) 2, das drei Moleküle Toluol enthält, kristallisiert monoklin. $P2_1/c$: $a = 11.263(2)$, $b = 18.838(2)$, $c = 34.974(5)$ Å; $\beta = 95.96(2)$: $Z = 4$; 6779 unabhängige Reflexe (MoK_α : $1.5 \leq \theta \leq 20$), davon 3983 beobachtet mit $I \geq 2 \sigma(I)$; 281 Parameter, $R = 0.060$, $R_w = 0.065$ [5c]; b) 3 kristallisiert orthorhombisch, $P2_12_12_1$: $a = 18.194(1)$, $b = 26.246(3)$, $c = 11.714(1)$ Å; $Z = 4$; 4292 unabhängige Reflexe (MoK_α : $1.5 \leq \theta \leq 23$), davon 3113 beobachtet mit $I \geq 2 \sigma(I)$; 263 Parameter, $R = 0.047$, $R_w = 0.046$ [5c];

c) Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit den Programmsystemen SHEXL-76, SHELXS-86. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerforschungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-55098, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] P. Jutzi, R. Kroos, A. Müller, M. Penk, *Angew. Chem. 101* (1989) 628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 600.
- [7] a) M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Angew. Chem. 93* (1981) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 967; b) P. Jutzi, R. Kroos, A. Müller, H. Bögge, M. Penk, *Chem. Ber.* 124 (1991) 75; c) noch bekannt ist das $\text{P}_6(\text{tBu})_4$ -Isomer mit zwei durch eine σ -Bindung verknüpften P_3 -Ringen: M. Baudler, B. Makowka, *Angew. Chem. 96* (1984) 976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 987.
- [8] Zum Beispiel: D. A. Wroblewski, R. R. Ryan, H. J. Wasserman, K. V. Salazar, R. T. Paine, D. C. Moody, *Organometallics* 5 (1986) 90; J. M. Ritchey, A. J. Zozulin, D. A. Wroblewski, R. R. Ryan, H. J. Wasserman, D. C. Moody, R. T. Paine, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 501; P. J. Hay, R. R. Ryan, K. V. Salazar, D. A. Wroblewski, A. P. Sattelberger, *ibid.* 108 (1986) 313.
- [9] Übersichtsartikel: M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem. 94* (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 330.
- [10] P. C. Blake, M. F. Lappert, J. L. Atwood, H. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1148.
- [11] B. Werner, O. J. Scherer, unveröffentlicht.

Mono-N-Funktionalisierung von Tetraaza-Makrocyclen über Phosphoryl-geschützte Zwischenstufen **

Von Ayoub Filali, Jean-Jacques Yaouanc und Henri Handel*

Wegen des hohen Preises für Azacoronanden sollte eine Mono-N-Funktionalisierung quantitativ und direkt erfolgen^[11]. In den letzten zehn Jahren wurde über einige P^{III} - und P^{V} -haltige Tetraaza-Makrocyclen berichtet^[12], die überraschenderweise bisher noch nicht für Synthesen angewendet wurden. Unsere Untersuchungen zur selektiven Mono-N-Alkylierung von Tetraaza-Makrocyclen^[3] legten nahe, daß phosphorylierte Makrocyclen potentielle Vorstufen monofunktionalisierter Tetraaza-Makrocyclen sind, da man sie als cyclische Analoga des Hexamethylphosphorsäuretriamids betrachten kann, die neben drei inerten ein reaktives Stickstoffatom enthalten.

Wir berichten hier über die Reaktionen dieser phosphorylierten Makrocyclen mit einigen Elektrophilen RX, die nach Entfernung der Phosphoryl-Schutzgruppen entsprechend Schema 1 mono-N-funktionalisierte Liganden liefern.

Die Polyaminophosphorane 1 wurden in bekannter Weise durch Transaminierung von Hexamethylphosphorsäuretriamid mit geeigneten Tetraazacycloalkanen erhalten. Nach Atkins und Richman^[12a] liegen diese Verbindungen als $\text{P}^{\text{III}}/\text{P}^{\text{V}}$ -Tautomere vor. Nach der Oxidation mit CCl_4 wurden die erhaltenen Phosphoniumsalze 2 mit NaOH quantitativ zu den P-Oxiden 3 hydrolysiert. Die Reaktion mit einem geeigneten Elektrophil lieferte schließlich, nach Hydrolyse des Zwischenprodukts 4, den gewünschten mono-N-substituierten Makrocyclus 5.

Die Reaktion von Alkoholen mit dem Phosphoniumsalz 2 führte im allgemeinen zu stabilen, destillierbaren Alkoxyphosphoranen 6^[2b]. Im speziellen Fall aktivierter Alkohole wie Benzyl-, Allyl- oder Propargylalkohol beobachteten wir jedoch, daß 6 zum N-alkylierten Zwischenprodukt 4 isomeric-

[*] Prof. H. Handel, Dr. J. J. Yaouanc, A. Filali
Unité de Recherche Associée au CNRS No 322
Chimie, Electrochimie et Photochimie Moléculaires
Faculté des Sciences et Techniques
6, Avenue le Gorgeu, F-29287 Brest (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert.