

Über den Mechanismus der Isomerisierung **3** → **4** kann zur Zeit nur spekuliert werden: beim Übergang des wahrscheinlich sesselförmigen TiS_4 -Ring von **3** in die Wannenkonformation kann es zu einem Ti-O-Kontakt kommen, der zur Lösung einer Ti-S-Bindung und der Umordnung einiger S-S-Bindungen führt, wobei die Oxophilie des Titanatoms offenbar die treibende Kraft ist.

Erste Versuche zeigen, daß **3** ähnlich wie Cp_2TiS_5 mit S-Cl-Verbindungen reagiert, wodurch bisher nicht herstellbare Verbindungen mit der Gruppe -S-S(O)-S-S- zugänglich werden. Diese Reaktionen laufen schneller ab als die Isomerisierung.

Eingegangen am 14. Dezember 1990 [Z 4328]

- [1] R. Steudel, J. Latte, *Angew. Chem.* **86** (1974) 648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 603; R. Steudel, T. Sandow, *ibid.* **88** (1976) 854–855 bzw. **15** (1976) 772–773; R. Steudel, J. Steidel, *ibid.* **90** (1978) 134–135 bzw. **17** (1978) 134–135; R. Steudel, T. Sandow, *ibid.* **90** (1978) 644–645 bzw. **17** (1978) 611–612; R. Steudel, T. Sandow, J. Steidel, *Z. Naturforsch. B* **40** (1985) 594–600.
- [2] L. Field, W. B. Laceyfield, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 3555–3561; P. W. Schenk, R. Steudel, J. Bilal, *Angew. Chem.* **78** (1966) 717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 673; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **353** (1967) 250–258; R. Steudel, G. Scheller, *Z. Naturforsch. B* **24** (1969) 351–352; H. E. Simmons, R. D. Vest, D. C. Blomstrom, J. R. Roland, T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 4746–4756, 4772–4781; R. Steudel, P. Luger, H. Bradaczek, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3553–3560; R. Steudel, *Phosphorus Sulfur* **23** (1985) 33–64.
- [3] Übersichten: M. Schmidt, *Angew. Chem.* **85** (1973) 474–484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 445–455; R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* **102** (1982) 149–176; R. Steudel in I. Haiduc, D. B. Sowerby (Hrsg.): *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Vol. 2, Academic Press, London 1987, S. 737–768; H. Schmidt, R. Steudel, *Z. Naturforsch. B* **45** (1990) 557–558.
- [4] C. M. Bolinger, J. E. Hoots, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **1** (1982) 223–225.
- [5] Herstellung von **3**: 100 mg $\text{Cp}_2\text{Ti}_2\text{S}_4$ (0.185 mmol), gelöst in 28 mL CS_2 , werden bei 0 °C unter Rühren mit 22 mg SOCl_2 (0.185 mmol), gelöst in 1.5 mL CS_2 , versetzt. Nach 10 min wird das ausgefallene $\text{Cp}_2\text{TiS}_5\text{O}$ abgesaugt, mit *n*-Pentan gewaschen und sofort im Vakuum getrocknet. Ausbeute 38 mg (54% der Theorie). Korrekte CH-Analyse.
- [6] R. Steudel, *Z. Naturforsch. B* **25** (1970) 156–165; R. Steudel, M. Rebsch, *J. Mol. Spectrosc.* **51** (1974) 334–340; R. Steudel, D. F. Eggers, *Spectrochim. Acta A* **31** (1975) 871–877.
- [7] Cp_2TiS_5 weist Singulets bei $\delta = 2.00$ und 2.26 sowie vier Multipletts im Bereich $\delta = 5.92$ –6.18 auf (in CDCl_3): C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3947–3954.
- [8] Trennsäule: 10C18 Radial-Pak (Waters); UV-Spektren: Diodenarraydetektor 990 (Waters) mit NEC-APC-III-Rechner (512 Dioden, Bereich 190–800 nm).
- [9] Herstellung von **4**: 1 g $\text{Cp}_2\text{Ti}_2\text{S}_4$ (1.85 mmol), gelöst in 150 mL CH_2Cl_2 , werden unter Rühren mit 220 mg SOCl_2 (1.85 mmol), gelöst in 3.5 mL CH_2Cl_2 , versetzt. Nach 45 min wird die dunkelbraune Lösung chromatographisch getrennt (150 g Kieselgel 40 (Merck), $l = 60$ cm) und mit CH_2Cl_2 eluiert. Die ersten 500 mL werden im Vakuum auf 25 mL eingedunstet, mit 25 mL *n*-Hexan versetzt und auf –60 °C gekühlt, wobei **4** auskristallisiert. Ausbeute: 142 mg (20% der Theorie). Korrekte CH-Analyse. EI-MS (180 °C Proben temperatur): kein Molpeak, $[M-\text{SO}]^+$, $[M-\text{S}_2\text{O}]^+$ und $[M-\text{S}_3\text{O}]^+$ beobachtet. Basispeak: S_2^+ . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , –40 °C, 400 MHz): $\delta = 2.083, 2.036$ (s), 5.458, 5.645, 6.061, 6.151, 6.438, 6.52, 6.734, 7.453 (q).
- [10] Kristallstrukturanalyse von **4**: Raumgruppe $P2_1$, n (Nr. 14); $a = 738.5(5)$, $b = 1606.8(6)$, $c = 1317.8(7)$ pm, $\beta = 95.27(9)^\circ$, $V = 1557.1 \times 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.63$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 11.0$ cm $^{-1}$, Diffraktometer Enraf-Nonius-CAD-4, Raumtemperatur, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm), $2\theta < 50^\circ$, 2436 unabhängige Reflexe, davon 1694 mit $I \geq 2\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur, Strukturlösung nach Patterson-Methode, Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff, die C-H-Bindungen wurden berechnet und nicht verfeinert: 180 Parameter, $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.0436$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55148, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] R. Steudel, J. Steidel, J. Pickardt, F. Schuster, R. Reinhardt, *Z. Naturforsch. B* **35** (1980) 1378–1383.
- [12] E. F. Epstein, I. Bernal, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* **26** (1971) 229–245; E. G. Muller, J. L. Petersen, L. F. Dahl, *ibid.* **111** (1976) 91–112.

- [13] Y. LePage, J. D. McCowan, B. K. Hunter, R. D. Heyding, *J. Organomet. Chem.* **193** (1980) 201–207; J. C. Huffman, K. C. Moloy, J. A. Marsella, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3009–3014.
- [14] E. Baumeister, H. Oberhammer, H. Schmidt, R. Steudel, *Heteroatom Chem.*, im Druck und unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] R. Steudel, *Angew. Chem.* **87** (1975) 683–692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 655–663.
- [16] M. Papavassiliou, *Dissertation*, Technische Universität Berlin 1990.
- [17] D. M. Giolando, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **3** (1984) 487–489.

Helicale Semichinone: Nachweis der Chiralität durch ENDOR-Spektroskopie **

Von Manfred Mäurer, Klaus Scheffler,
Hartmut B. Stegmann* und Albrecht Mannschreck

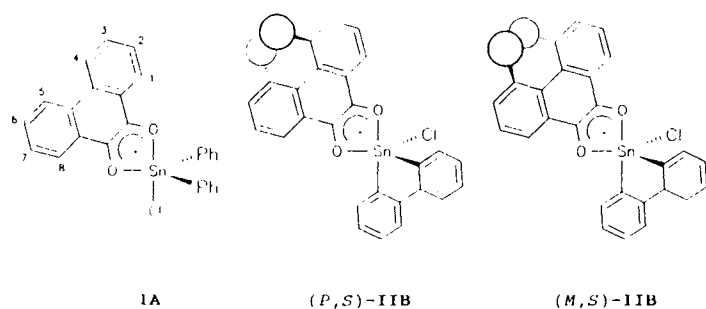
4,5-Disubstituierte Phenanthrenchinone **II** sind helical und somit im Gegensatz zu den unsubstituierten Spezies **I** chiral. Die Verdrillung wird hauptsächlich durch die Abstoßung zwischen den Substituenten in 4,5-Position erzwungen. Einen geringeren Beitrag leistet die nichtbindende Sauerstoff-Sauerstoff-Wechselwirkung^[1]. Für die Methylsubstituierten Verbindungen liegt die freie Aktivierungsenthalpie der Racemisierung zwischen 94 und 131 kJ mol $^{-1}$, so daß die Enantiomere bei Raumtemperatur durch Flüssigkeitschromatographie (LC) getrennt werden können^[1]. Für die entsprechenden Semichinone ist ebenfalls ein verdrillter Grundzustand und eine relativ hohe Enantiomerisierungsschwelle zu erwarten. EPR- und ENDOR-Untersuchungen von Thalliumkomplexen dieser Semichinone ergaben Thallium-Kopplungskonstanten, deren Beträge im Falle der verdrillten Spezies kleiner sind als im Falle der ebenen^[2]. Eine Abschätzung der Höhe der Enantiomerisierungsschwelle war auf diesem Weg nicht möglich.

Nachgewiesen wurde die Helicität dieser Semichinone nun durch ENDOR-spektroskopische Untersuchungen der diastereomeren Radikale, die durch Reduktion der entsprechenden Chinone mit prochiralen Hilfsverbindungen hergestellt wurden. Eine geeignete Sonde liefert 2,2'-Biphenyldiyl-(*p*-tolyl)zinnchlorid **B**^[3]. Zu Vergleichszwecken wurde auch Triphenylzinnchlorid **A** eingesetzt. **A** und **B** reagieren mit Chinonen unter Abspaltung jeweils eines Arylsubstituenten zu Semichinon-Chelaten mit trigonal-bipyramidal umgebenem, pentakoordiniertem Zinn, in denen die zweizähligen Liganden aufgrund der Ringspannung axial-äquatorial angeordnet sind^[3]. Somit muß das Chloratom im Falle von Chelaten mit **B** äquatorial fixiert sein. Dadurch wird das Zinnatom zu einem Chiralitätszentrum. Bei Verwendung von **A** ist das Chloratom als elektronegativer Substituent axial gebunden, und die metallorganische Komponente ist achiral. Untersuchungen der entsprechenden Benzosemichinon-Komplexe haben gezeigt^[3], daß die Permutationsisomerisierung bei Raumtemperatur bezüglich der EPR-Zeitskala langsam verläuft.

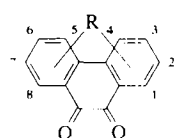
Da das Verhalten der paramagnetischen Komplexe durch das Zentralatom bestimmt wird, sind ähnliche Verhältnisse bei den Phenanthrensemichinonen zu erwarten. Um die spektralen Eigenschaften der Diastereomere von „nicht-chi-

[*] Prof. Dr. H. B. Stegmann, M. Mäurer, Prof. Dr. K. Scheffler
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen 1
Prof. Dr. A. Mannschreck
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. ENDOR = Electron Nuclear Double Resonance.



ralen“ Effekten unterscheiden zu können, wurden sowohl die planare (**1** und **2**) als auch helicale Phenanthrenchinone (**3–7**)^[4] mit **A** und **B** umgesetzt (**7** enthält eine Dioxymethylenbrücke zwischen C3 und C4 sowie C5 und C6).



	R ^{1,4}	R ^{2,7}	R ^{3,6}	R ^{5,8}
1	H	H	H	H
2	H	H	CH ₃	H
3	H	H	H	CH ₃
4	H	H	CH ₃	CH ₃
5	H	CH ₃	H	CH ₃
6	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
7	H	H	–O–CH ₂ –O–	

Die EPR-Spektren sind nur teilweise aufgelöst und aufgrund der großen Zahl koppelter Kerne nicht vollständig interpretierbar (Abb. 1). Sie sind in allen Fällen symmetrisch

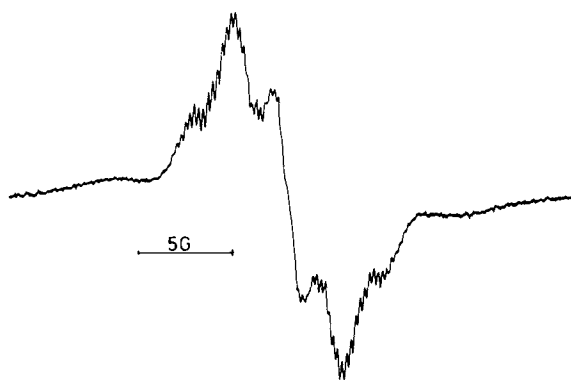


Abb. 1. EPR-Spektrum von **5B** in Toluol bei Raumtemperatur.

und die g-Faktoren variieren nur gering (z. B. $g_{1A} = 2.00339$ und $g_{1B} = 2.00341$). Die ¹H-Kopplungskonstanten wurden ENDOR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen entnommen (Tabelle 1).

Die Zuordnung der Kopplungskonstanten in Phenanthrensemichinonen ist bekannt^[2,5] und kann auf die Zinn-Chelate übertragen werden. Das konnte durch Bestimmung ihrer relativen Vorzeichen bestätigt werden. Demnach sind für die Positionen 1, 3, 6 und 8 große, für die Positionen 2, 4, 5 und 7 dagegen kleine Beträge der Kopplungskonstanten zu erwarten. Allerdings ist die Äquivalenz der Positionen 1/8, 2/7, 3/6 und 4/5 im Zinnkomplex aufgehoben, weil die Semichinone axial-äquatorial gebunden sind. Somit sind für

die Radikale **1A–6A** mit achiraler Zinnkomponente jeweils vier kleine ($|a| < 1$ G) und vier große ($|a| > 1$ G) Kopplungen zu erwarten. Völlig analog müssen sich die Komplexe **1B** und **2B** verhalten, da in diesen Fällen der Phenanthrenteil achiral ist. Die ENDOR-Spektren dieser Verbindungen zeigen zwar wegen zufälliger Entartung nicht in allen Fällen die theoretisch geforderte Linienzahl, doch sind immer so viele Signale vorhanden, um eine schnelle Permutationsisomerisierung auszuschließen.

Tabelle 2. ENDOR-Daten von **1A–7B**[a].

Radikal	T [K]	¹ H-Kopplungen [G], zugeordnet den Positionen							
		2,4,5,7				1,3,6,8			
1A	213	0.26	0.38	0.49	0.63	1.72	2.27	2.34	
	253	0.26	0.39	0.50	0.63	1.71	2.27	2.35	
1B	213	0.24	0.35	0.51	0.64	1.66	2.26	2.36	
	253	0.24	0.34	0.52	0.64	1.65	2.28	2.37	
2A	213	0.16	0.41	0.66		1.73	2.00	2.26	2.72
	253	0.16	0.41	0.66		1.72	1.99	2.25	2.71
2B	213	0.15	0.40	0.67		1.67	1.91	2.26	2.72
	253	0.13	0.41	0.67		1.65	1.91	2.27	2.71
3A	213	0.24	0.45	0.73		1.81	1.94	2.50	2.58
	253	0.24	0.46	0.73		1.80	1.93	2.49	2.57
3B	213	0.24	0.47	0.73		1.71	1.84	1.93	2.53 2.60
	253	0.24	0.47	0.74		1.71	1.85	2.53	
4A	213	0.27	0.48	0.74		1.93	2.06	2.53	2.81
	253	0.27	0.49	0.75		1.90	2.05	2.52	2.80
4B	213	0.26	0.49	0.74		1.82	1.92	2.03	2.47 2.56 2.75 2.85
	253	0.25	0.50	0.75		1.82	1.96	2.52	2.80
5A	213	0.24	0.46	0.71		1.77	1.98	2.46	2.58
	253	0.24	0.45	0.71		1.75	1.97	2.45	2.57
5B	213	0.23	0.46	0.72		1.67	1.75	1.87	1.95 2.44 2.52 2.61
	253	0.23	0.46	0.71		1.68	1.89	2.47	2.58
6A [b]	213	0.24	0.46	0.50	0.72	1.92	2.12	2.49	2.89
	253	0.24	0.47	0.72		1.91	2.09	2.50	2.87
7A [c]	213	0.63	0.82	0.92	1.17	2.50	3.19		
	253	0.62	0.84	1.12		2.47	3.18		
7B [c]	213	0.60	0.82	1.10		2.41	3.16		
	253	0.59	0.81	1.05		2.38	3.16		

[a] Alle Verbindungen wurden in Toluol vermessen. Der Meßfehler bei der Bestimmung der Protonenkopplungen beträgt ca. 0.02 G, die Differenzen zwischen zwei Kopplungen eines Diastereomerenpaares sind auf 0.01 G genau. In einigen Spektren wurde zusätzlich eine kleine Kopplung von 0.03 bis 0.05 G beobachtet, die Arylprotonen am Zinn zugeordnet wird. [b] Von **6B** wurden keine einheitlichen ENDOR-Spektren erhalten. [c] Die Kopplungen bis 1.2 G werden den Positionen 2 und 7 sowie den Methylenprotonen zugeordnet, die Kopplungen > 1.2 G den Positionen 1 und 8.

Die Spektren der Radikale **3B–5B** zeigen bei 213 K bis zu sieben große Kopplungen (Tabelle 1 und Abb. 2, oberes Spektrum), so daß die durch Kombination von helicalem Semichinon mit chiraler metallorganischer Komponente entstandenen diastereomeren Komplexe aufgrund unterschiedlicher Protonenkopplungen erkannt werden können. Theoretisch sind im vorliegenden Fall für die beiden diastereomeren Enantiomerenpaare *M,R/P,S* und *P,R/M,S* jeweils vier Aufspaltungen mit $|a| > 1$ G, also insgesamt acht große Kopplungen zu erwarten, die jedoch nicht vollständig aufgelöst werden können. In allen Beispielen ist aber die Zahl der experimentiell nachgewiesenen Linien größer als vier. Die Kopplungskonstanten der Diastereomere unterscheiden sich um ca. 100 mG, das sind etwa 5% des Gesamtbetrages. Derartig kleine Differenzen können für die Kopplungen mit $|a| < 1$ G wegen der Linienbreiten nicht gefunden werden (Abb. 2, oberes Spektrum). Bei 233 K können im Bereich der großen Kopplungen nur noch maximal vier unvollständig aufgelöste Peaks beobachtet werden. Bei 253 K deutet bei **3B–5B** nichts mehr auf das Vorliegen von Diastereomeren hin (Abb. 2, unteres Spektrum). Da die Linienbreiten weitge-

hend temperaturunabhängig sind, kann man folgern, daß bereits bei 253 K ein schneller Übergang zwischen den Diastereomeren stattfindet. Die freie Aktivierungsenthalpie kann aus der Koaleszenztemperatur von ca. 240 K auf etwa 33 kJ mol^{-1} abgeschätzt werden.

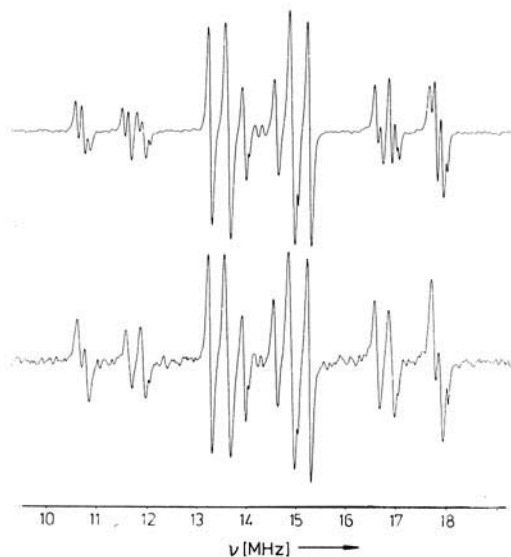


Abb. 2. ENDOR-Spektren von **5B** in Toluol bei 213 K (oben) und 253 K (unten).

Da eine Permutationsisomerisierung am Zinn ausgeschlossen werden konnte, muß ein schneller Konformationswechsel im Phenanthrenanteil angenommen werden. Dies bedeutet, daß die Enantiomerisierungsschwelle beim Übergang vom Phenanthrenchinon zum -semichinon deutlich abgesenkt wurde. Dafür können die folgenden Ursachen verantwortlich sein: Veränderung des Doppelbindungscharakters zwischen C4a und C4b, geringere Verdrillung des Liganden durch die Chelatbildung, Verkleinerung des O-O-Abstandes und damit Aufweitung der C4a-C4b-Bindung.

Beim Radikal **7A** treten nur zwei große Protonenkopplungen auf, die den Wasserstoffatomen in den Positionen 1 und 8 zugeordnet werden müssen. Somit sollten sich Diastereomereffekte beim Übergang von **7A** zu **7B** besonders leicht nachweisen lassen. Allerdings konnte mit ^1H -NMR-Spektroskopie und LC kein Nachweis für die Helizität von **7** erbracht werden^[1b], in Übereinstimmung mit den EPR-Untersuchungen der Thalliumkomplexe^[2b]. Entsprechend wird beim Übergang zum Semichinon-Chelat die Enantiomerisierungsschwelle nun soweit abgesenkt, daß selbst bei 213 K keine Diastereomere nachgewiesen werden können.

Differierende EPR-Kopplungen diastereomerer Radikale wurden bisher vorwiegend mit unterschiedlichen Hyperkonjugationswinkeln entsprechender β -Protonen erklärt^[6, 7]. Da in den Fällen **3B–5B** entweder α -Protonen oder frei drehbare Methylgruppen als Meßsonden dienen, trifft dies für die helicalen Phenanthrenchinone nicht zu. Somit sind die Unterschiede auf die Spinpolarisationsparameter Q und B und/oder auf die Spindichteverteilung zurückzuführen. Da sich die Diastereomere **4B** sowohl in ihren α - als auch β -Kopplungen unterscheiden, liegt es nahe, anzunehmen, daß die Stereoisomere verschiedene Verteilungsfunktionen für das freie Elektron aufweisen. Ursache dafür könnte die unterschiedliche Anordnung des Chloratoms zum π -Elektronensystem des Phenanthrentails und die daraus resultierende Orbitalwechselwirkung sein.

Experimentelles

Zur Probenbereitung wurden ungefähr äquivalente Anteile von Chinon und Organozinnchlorid im EPR-Meßröhrchen mit Toluol gemischt und einige Minuten mit Stickstoff gespült, in manchen Fällen auch noch wenige Minuten mit dem Licht einer Quecksilberdampflampe bestrahlt. Die EPR-Spektren wurden mit einem Varian-E-12 EPR-Spektrometer aufgenommen. ENDOR- und TRIPLE-Spektren mit einem Varian-E-Line EPR-Spektrometer, ausgerüstet mit einer Bruker ENDOR-ER-810-Einheit und Bruker ER-140-Datensystem (Typische Geräteparameter: MW-Leistung 5 mW; RF-Leistung 7 dB, 500 W; Modulation 30 kHz; 20 Scans).

Eingegangen am 21. Dezember 1990 [Z 4352]

CAS-Registry-Nummern:

1A, 132776-44-4; **1B**, 132776-51-3; **2A**, 132776-45-5; **2B**, 132776-52-4; **3A**, 132776-46-6; **3B**, 132776-53-5; **4A**, 132776-47-7; **4B**, 132776-54-6; **5A**, 132776-48-8; **5B**, 132776-55-7; **6A**, 132776-49-9; **7A**, 132776-50-2; **7B**, 132776-56-8.

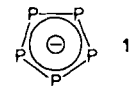
- [1] a) A. Mannschreck, E. Hartmann, H. Buchner, D. Andert, *Tetrahedron Lett.* 1987, 3479; b) E. Hartmann, *Dissertation*, Universität Regensburg 1988.
- [2] a) H. B. Stegmann, H. Dao-Ba, M. Mäurer, K. Scheffler, H. Buchner, E. Hartmann, A. Mannschreck, *Magn. Reson. Chem.* 26 (1988) 547; b) H. Dao-Ba, *Dissertation*, Universität Tübingen 1987.
- [3] H. B. Stegmann, M. Sadowski, P. Schuler, K. Scheffler, *J. Organomet. Chem.* 339 (1988) 81.
- [4] Die Phenanthrenchinone wurden von H. Buchner (*Dissertation*, Universität Regensburg 1988, S. 155; 2), E. Hartmann (siehe [1 b]; 3, 4, 5), R. Allmeier (Universität Regensburg; 6) sowie F. Dallacker und M. T. Sommer (*Chem.-Ztg.* 108 (1984) 329; 7) zur Verfügung gestellt.
- [5] B. Kirste, *Habilitationsschrift*, Freie Universität Berlin 1985; *Magn. Reson. Chem.* 25 (1987) 166.
- [6] Y. Kotake, K. Kuwata, E. G. Janzen, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 3024 zit. Lit.
- [7] M. Mäurer, H. B. Stegmann, *Chem. Ber.* 123 (1990) 1679.

Carbonyl(pentaphosphacyclopentadienyl)-Übergangsmetallkomplexe (M = Cr, Mo, W, Mn) durch gezielte Synthese mit $\text{cyclo-P}_5^{\ominus}$ **

Von Marianne Baudler* und Thomas Eitzbach

Professor Rolf Appel zum 70. Geburtstag gewidmet

Vor einiger Zeit haben wir über die Bildung des Penta-phosphacyclopentadienid-Ions $\text{cyclo-P}_5^{\ominus}$ **1** bei der nucleophilen Spaltung von weißem Phosphor und über die Herstellung reiner LiP_5/THF - und $\text{NaP}_5/[\text{18}] \text{Krone-6}/\text{THF}$ -Lösungen berichtet^[1–4]. Kürzlich konnten durch Abbau von rotem Phosphor mit Kaliumdihydrogenphosphid in Dimethylformamid (DMF) auch überraschend beständige KP_5/DMF -Lösungen erhalten werden^[5].



Aufgrund seiner Elektronenstruktur (mesomeriестabilisiertes 6π -Elektronensystem) kann **1** als $(\eta^5\text{-P}_5)$ -Ligand in Übergangsmetallkomplexen gebunden werden. Erste Beispiele dafür sind die von Scherer^[6] in den letzten Jah-

[*] Prof. Dr. M. Baudler, Dipl.-Chem. T. Eitzbach
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, W-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 216. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 215. Mitteilung: M. Baudler, T. Eitzbach, *Chem. Ber.*, im Druck.