

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.

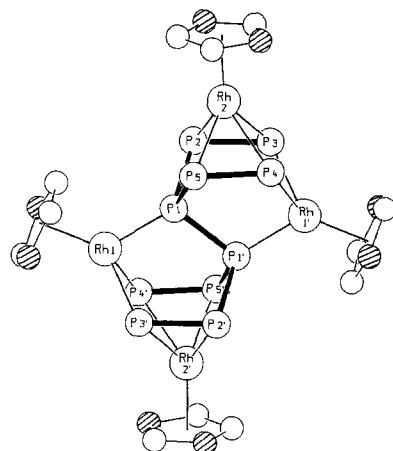


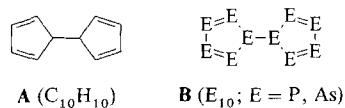
Abb. 1. Molekülstruktur von **2a**. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: P1-P1' 2.184(2), P1-P2 2.192(1), P1-P5 2.193(1), P2-P3 2.143(2), P4-P5 2.148(2), P3-P4 2.624(2), Rh1-P1 2.209(1), Rh1-P3' 2.329(1), Rh1-P4' 2.325(1), Rh2-P2 2.406(1), Rh2-P3 2.435(1), Rh2-P4 2.443(1), Rh2-P5 2.401(1), Rh1-Cp" (Zentrum) 1.95, Rh2-Cp" (Zentrum) 1.90; P1'-P1-P2 101.7(1), P1'-P1-P5 102.2(1), P1'-P1-Rh1 111.0(1), P2-P1-P5 91.2(1), P1-P2-P3 100.2(1), P2-P3-P4 96.7(1), P3-P4-P5 96.9(1), P4-P5-P1 99.5(1), P3-Rh1'-P4 68.6(1), P3-Rh2-P4 65.1(1), Rh1'-P3-Rh2 112.6(1), Rh1'-P4-Rh2 112.4(1), P1-P2-Rh2 93.5(1), P1-P5-Rh2 93.6(1), P2-Rh2-P5 81.4(1).  $\otimes$  = CbU.

## Zweifach kantengeöffnetes $\text{P}_{10}$ -Dihydrofulvalen als 16-Elektronendonorligand\*\*

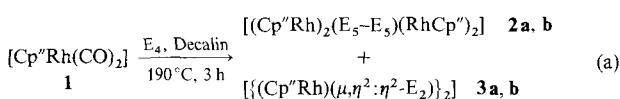
Von Otto J. Scherer\*, Bernd Höbel und Gotthelf Wolmershäuser

Seit der Entdeckung der komplexchemischen Stabilisierung von P, As und einiger anderer  $\text{P}_n$ - und  $\text{As}_n$ -Moleküle vor ungefähr 20 Jahren, hat sich – vor allem in allerjüngster Zeit – gezeigt, daß der strukturellen Vielfalt solcher acyclischen, cyclischen und polycyclischen  $\text{P}_n$ - und  $\text{As}_n$ -Liganden noch keine Grenzen gesetzt sind<sup>[1]</sup>. Während die Theorie für  $\text{P}_5$  bis  $\text{P}_{11}$  polycyclische Moleküle als stabilste Isomere vorhersagt<sup>[2]</sup>, lassen sich koordinativ auch die zu den carbocyclischen  $(\text{CH})_n$ - $\pi$ -Systemen isovalenzelektronischen *cyclo-E<sub>n</sub>*-Moleküle (E = P, As;  $n = 4$ –6) stabilisieren<sup>[1]</sup>.

Als E<sub>n</sub>-Bausteine dieser Art konnten wir jetzt aus **1** und E<sub>4</sub> (E = P, As) das zum Dihydrofulvalen **A** analoge  $\text{P}_{10}$  und  $\text{As}_{10}$  (Strukturtyp **B**) synthetisieren und in kantengeöffneter



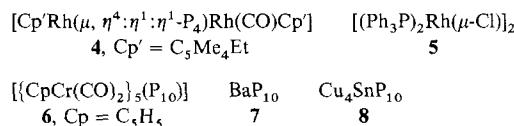
Form als Ligand der vierkernigen Rhodiumkomplexe **2** koordinieren [Gl. (a)]. **2a, b** bilden schwarze Kristalle, die kurzzeitig an Luft handhabbar sind und sich in Hexan gut, in Benzol und Dichlormethan sehr gut lösen.



**a:** E = P, **b:** E = As; Cp" =  $1,3\text{-}t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[3]</sup> zeigt (Abb. 1), daß im zentrosymmetrischen polycyclischen  $\text{Rh}_4\text{P}_{10}$ -Gerüst von **2a** das Allphosphor-Analogon von Dihydrofulvalen  $\text{P}_{10}$ <sup>[4]</sup> (Strukturtyp **B**) so angeordnet ist, daß die Rh-Atome die 18-Va-

lenzelektronenkonfiguration erreichen können: Rh2 erhält formal die vier  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindungen P2-P3 und P4-P5 [2.143(2) bzw. 2.148(2)  $\text{\AA}$ ], und Rh1 wird das nichtbindende Elektronenpaar an P1 sowie durch Öffnung (oxidative Addition) der P3-P4-Kante [2.624(2)  $\text{\AA}$ ] dessen Bindungselektronenpaar zur Verfügung gestellt.  $\text{P}_{10}$  fungiert somit als 16-Elektronendonorligand. In struktureller Hinsicht unterscheidet sich das  $[\text{Rh}_2, \text{P}_3, \text{P}_2, \text{P}_5, \text{P}_4, \text{Rh}_1']$ -Fragment nur geringfügig vom analog aufgebauten Zweikernkomplex **4<sup>[5]</sup>** (man denke sich bei **2a** P2 mit P5 verbunden, Abb. 1). Mit 2.209(1)  $\text{\AA}$  entspricht der Rh1-P1-Abstand den



Rh-P-Abständen von 2.200(2) und 2.213(2)  $\text{\AA}$  im Zweikernkomplex **5<sup>[6]</sup>**. Der Mittelwert der P-P-Abstände von 2.17  $\text{\AA}$  ist bei **2a** deutlich kürzer als bei Komplex **6** (2.22  $\text{\AA}$ ), dessen polycyclisches  $\text{P}_{10}$ -Gerüst aus einem  $\text{P}_7$ -Norbornan mit P<sub>2</sub>-Brücke und einem terminalen P-Atom aufgebaut ist<sup>[7]</sup>. Das  $\text{P}_{10}$ -Ion im Polyphosphid **7** [ $\bar{d}(\text{P-P}) = 2.21 \text{\AA}$ ] bildet durch Verknüpfen von eindimensionalen fünfeckigen Phosphoröhren das zweidimensional unendliche Polyanion  $^2[\text{P}_{10}^2]^{[8]}$ ; das Polyphosphid **8** [ $\bar{d}(\text{P-P}) = 2.18 \text{\AA}$ ] hat ein Adamantan-analoges  $\text{P}_{10}^6$ -Gerüst<sup>[9]</sup>. Die Vierringe Rh2-P2-P1-P5 (Winkelsumme = 359.7°) und Rh2-P3-Rh1'-P4 (358.7°) in **2a** sind nahezu planar. Die Ebene P3-P4-P5-P2 ist nahezu parallel zur  $\text{C}_5$ -Ebene des Cp"-Liganden an Rh2 (Abweichung 1.1°), etwas stärker weichen die Ebenen P1'-P3-P4 und  $\text{C}_5$  des Cp"-Liganden an Rh1' (5.6°) von der Parallelität ab.

Die Struktur des  $\text{P}_{10}$ -Gerüstes von **2a** ergibt sich auch aus einer Analyse des P,P-COSY-45-NMR-Spektrums<sup>[10]</sup>. Nach neuesten theoretischen Studien<sup>[2b]</sup> soll dagegen für die ge-

[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. B. Höbel, Dr. G. Wolmershäuser<sup>[+]</sup>  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

[+] Röntgenstrukturanalysen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Firma Johnson Matthey, Reading, England, für eine großzügige Spende von  $\text{RhCl}_3$ .

rechneten  $P_{10}$ -Isomere das  $P_8$ -Cuneangerüst mit  $P_2$ -Brücke am stabilsten sein.

Alle Lösungsansätze der Röntgenstrukturanalyse<sup>[3]</sup> von **2b** ergaben übereinstimmend ein zum  $P_{10}$ -Liganden von **2a** analoges  $As_{10}$ -Gerüst<sup>[11]</sup>. Unseres Wissens sind weder die den Polyphosphiden **7** und **8** entsprechenden, noch andere  $As_{10}^{n-}$ -Polyarsenid-Ionen bekannt.

Für die  $E_4$ -Einheit der Komplexe **3a, b** schlagen wir den durch Röntgenstrukturanalysen belegten ( $\mu, \eta^2:\eta^2-E_2$ )<sub>2</sub>-Liganden<sup>[12]</sup> vor.

### Experimentelles

**2a, 3a:** Eine Lösung von 1.5 g (12.1 mmol) **P<sub>4</sub>** in 75 mL Decalin wird mit 1.04 g (3.09 mmol) **1** versetzt und 3 h unter Rückfluß gerhrt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölumpenvakuum wird der trockene Rückstand auf eine mit Petrolether und  $Al_2O_3$  (3%  $H_2O$ ) gepackte Säule ( $20 \times 1.5 \text{ cm}^2$ ) aufgetragen. Mit Petrolether/Toluol (10:1) erhält man eine gelb-orange Fraktion, aus der 47 mg (4.5%) **3a** als oranges Pulver isoliert wird. Petrolether/Toluol (1:1) eluiert 384 mg (35%) reines **2a**, das – aus Hexan umkristallisiert – schwarze, quaderförmige Kristalle ergibt.

**2b, 3b:** 200 mL einer siedenden Lösung von  $As_4$  in Decalin (ca. 12 mg  $As_4$  pro mL, ca. 8 mmol) versetzt man mit 1.1 g (3.27 mmol) **1** und führt die Reaktion und Aufarbeitung analog zu **2a, 3a** durch. Petrolether/Toluol (10:1) eluiert eine violette Fraktion, aus der 280 mg (20%) **3b** als braunes Pulver isoliert werden. Ein 5:1-Gemisch führt zu einer beige-braunen Fraktion, die nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Ölumpenvakuum 53 mg (3%) braunes  $[Cp_2RhAs_6]^{113}$  ergibt. Ein 1:1-Gemisch eluiert eine rotbraune Fraktion, aus der sich 517 mg (34%) reines **2b** isolieren lassen, die – aus Benzol umkristallisiert – dünne, schwarze Rauten ergeben.

Eingegangen am 6. März 1992 [Z 5228]

CAS-Registry-Nummern:

1, 142039-91-1; **2a**, 142039-97-2; **2b**, 142039-99-4; **3a**, 142039-98-3; **3b**, 142040-00-4;  $[Cp_2RhAs_6]$ , 142040-01-5; **P<sub>4</sub>**, 12185-10-3;  $As_4$ , 12187-08-5.

- [1] Neueste Übersicht: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122.
- [2] a) R. O. Jones, D. Hohl, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 6710–6721; b) R. O. Jones, G. Seifert, *ibid.* **1992**, *96*, 7564–7572.
- [3] **2a** kristallisiert triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.219(8)$ ,  $b = 14.816(10)$ ,  $c = 10.152(8)$  Å,  $\alpha = 102.02(4)$ ,  $\beta = 111.45(4)$ ,  $\gamma = 83.39(5)$ °,  $Z = 1$ , 5728 unabhängige Reflexe ( $M_{OK\alpha}$ :  $1.5^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ ), davon 5351 beobachtet mit  $I \geq 2\sigma(I)$ ;  $R = 0.038$ ,  $R_w = 0.049$ . Lösung und Verfeinerung mit den Programmsystemen SHELSX-86 und SHELSX-76. Von **2b** konnten bislang keine für eine vollständige Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden. Alle untersuchten Kristalle zeigten nur sehr schwache Röntgenreflexe. Hinzutreten kommen Mehrdeutigkeiten bei der Bestimmung der Laue-Klasse und der Raumgruppe, verbunden mit Verzwilligungs- und Überstrukturproblemen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56 601, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] Vgl. dazu  $(CR)_4E-E(RC)_4$ , E = P: F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 429–453; E = As: A. J. Ashe III, W. M. Butler, T. R. Diephouse, *Organometallics* **1983**, *2*, 1005–1008.
- [5] O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 738–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 694–695.
- [6] M. D. Curtis, W. Butler, J. Greene, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2928–2931.
- [7] L. Y. Goh, R. C. S. Wong, E. Sinn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1484–1485.
- [8] H. G. von Schnerring, G. Menge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 286–294.
- [9] J. W. Hönle, H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.* **1980**, *153*, 339–350; vgl. dazu  $P_{10}R_6$ : M. Baudler, L. de Riese-Meyer, C. Wiater, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 375–380.
- [10] AA'A''A''BB'B''CC'XX'YY'-Spinsystem ( $\cong P_2P_5P_5P_2'P_3P_4P_4'P_3'P_1P_1'Rh_1Rh_1'Rh_2Rh_2'$  in Abb. 1).  $\delta(P_2P_5P_5P_2') \approx -160$  (m, 4P),  $\delta(P_3P_4P_4'P_3') \approx 53$  (m, 4P),  $\delta(P_1P_1') \approx 280$  (m, 2P). Eine Spektrensimulation ist zukünftigen Untersuchungen vorbehalten. Kreuzsignale:  $P_2P_5P_5P_2' \times P_3P_4P_4'P_3'$  bzw.  $P_1P_1'$ . Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Hahn, Köln, danken wir für die Aufnahme des COSY-Spektrums.  $^{31}P$ -NMR (162 MHz,  $C_6D_6$ , 85%  $H_3PO_4$  ext.): **3a**:  $\delta = 76.6$  (t, 4P),  $^{1}J(Rh,P) = 26.7$  Hz.  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $C_6D_6$ ,  $C_6D_6H$  als int. Stand.): **2a**:  $\delta = 1.31$  (s, 36 H), 1.66 (s, 36 H), 4.81 (s, br. 4 H), 4.93 (s, br. 2 H), 5.79 (s, br. 4 H), 5.86 (s, br. 2 H); **2b**  $\delta = 1.28$  (s, 36 H), 1.61 (s, 36 H), 4.66 (s, br. 4 H), 4.81 (s, br. 2 H), 5.66 (s, br. 4 H), 5.83 (s, br. 2 H); **3a**  $\delta = 1.38$  (s, 36 H), 4.92 (s,

br. 4 H), 5.14 (s, br. 2 H); **3b**  $\delta = 1.30$  (s, 36 H), 4.80 (s, br. 4 H), 5.00 (s, br. 2 H).

[11] EI-MS-Spektrum (70 eV),  $m/z$  1870 ( $M^{\oplus}$ , 0.2%) 1570 ( $[Cp_2Rh_4As_6]^+$ , 0.6%), 1420 ( $[Cp_2Rh_4As_6]^+$ , 69%), 1243 ( $[Cp_3Rh_4As_4]^+$ , 18%), 1140 ( $[Cp_3Rh_3As_4]^+$ , 1.4%), 1065 ( $[Cp_3Rh_3As_3]^+$ , 13%), 1010 ( $[Cp_2Rh_2As_6]^+$ , 1.6%), 990 ( $[Cp_2Rh_2As_5]^+$ , 29%), 935 ( $[Cp_2Rh_2As_4]^+$ , 4%), 860 ( $[Cp_2Rh_2As_3]^+$ , 100%), 785 ( $[Cp_2Rh_2As_2]^+$ , 3.3%), 710 ( $[Cp_2Rh_2As_1]^+$ , 25%), 682 ( $[Cp_2Rh_2As_4]^+$ , 4.4%), 430 ( $[Cp_2Rh_2As_2]^+$ , 4.4%), 355 ( $[Cp_2RhAs]^+$ , 1.3%), 300 ( $As_4^+$ , 8.3%) sowie weitere Bruchstücke.

[12] a) O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 423–424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 405–406; b) M. E. Barr, L. F. Dahl, *Organometallics* **1991**, *10*, 3991–3996; c) O. J. Scherer, K. Pfeiffer, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 141–149.

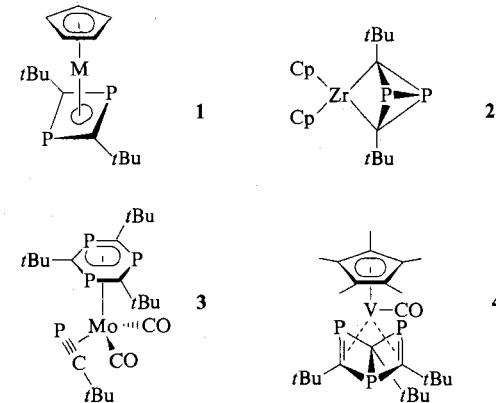
[13] Für dieses Moleköl schlagen wir eine zum  $[Cp_2Co_2As_6]$  analoge Struktur mit einem einfach kantengeöffneten  $As_6$ -Dewar-Benzol-Liganden [12c] vor.

### Spirocyclotrimerisierung eines stabilen Phosphaalkins mit Aluminiumtrichlorid – Schlüsselreaktion zur Erzeugung von Triphospha-Dewar-Benzolderivaten\*\*

Von Bernhard Breit, Uwe Bergsträßer, Gerhard Maas und Manfred Regitz\*

Professor Günter Maier zum 60. Geburtstag gewidmet

Die metallorganische Chemie der Phosphaalkine hat wesentliche Impulse aus Cyclooligomerisierungsreaktionen erhalten, bei denen Metallkomplexfragmente in die Produkte eingebaut wurden<sup>[1]</sup>. Meilensteine auf diesem Wege sind die Cyclodimerisierung von *tert*-Butylphosphaacetylen **5** zu den 1,3-Diphosphacyclobutadienkomplexen **1**, z.B. mit Cyclopentadienylrhodium-<sup>[2]</sup> oder -cobaltfragmenten<sup>[3]</sup>, die ungewöhnliche Verknüpfung des gleichen Phosphaalkins zum tricyclischen Zirconiumkomplex **2**<sup>[4]</sup> und schließlich die Cyclotrimerisierung von **5** zur Molybdänverbindung **3** des



1,3,5-Triphosphabenzols<sup>[5]</sup> sowie zum Dewar-Isomer **4** mit Vanadium als Zentralatom<sup>[6]</sup>. Während es im Fall von **2** gelingt, das eigentliche Phosphaalkindimer als Baustein für cyclische Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen zu nutzen<sup>[7]</sup>,

[\*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. B. Breit, Dipl.-Chem. U. Bergsträßer, Prof. Dr. G. Maas  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

[\*\*] Phosphorverbindungen, 58. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.  
– 57. Mitteilung: M. Birkel, J. Schulz, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 870–873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 879.