

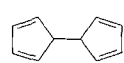
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Zweifach kantengeöffnetes P_{10} -Dihydrofulvalen als 16-Elektronendonorligand**

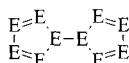
Von Otto J. Scherer*, Bernd Höbel und Gotthelf Wolmershäuser

Seit der Entdeckung der komplexchemischen Stabilisierung von P, As und einiger anderer P_n - und As_n -Moleküle vor ungefähr 20 Jahren, hat sich – vor allem in allerjüngster Zeit – gezeigt, daß der strukturellen Vielfalt solcher acyclischen, cyclischen und polycyclischen P_n - und As_n -Liganden noch keine Grenzen gesetzt sind^[1]. Während die Theorie für P_5 bis P_{11} polycyclische Moleküle als stabilste Isomere vorhersagt^[2], lassen sich koordinativ auch die zu den carbocyclischen $(CH)_n$ - π -Systemen isovalenzelektronischen *cyclo*- E_n -Moleküle ($E = P, As$; $n = 4-6$) stabilisieren^[1].

Als E_n -Bausteine dieser Art konnten wir jetzt aus **1** und E_4 ($E = P, As$) das zum Dihydrofulvalen **A** analoge P_{10} und As_{10} (Strukturtyp **B**) synthetisieren und in kantengeöffneter

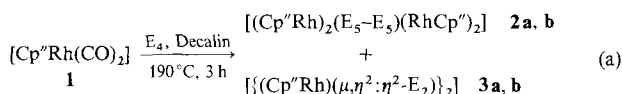


A ($C_{10}H_{10}$)



B (E_{10} ; $E = P, As$)

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**: $E = As$; $Cp^* = 1,3\text{-}iBu_2C_5H_3$

Die Röntgenstrukturanalyse^[3] zeigt (Abb. 1), daß im zentrosymmetrischen polycyclischen Rh_4P_{10} -Gerüst von **2a** das Allphosphor-Analogon von Dihydrofulvalen P_{10} ^[4] (Strukturtyp **B**) so angeordnet ist, daß die Rh-Atome die 18-Va-

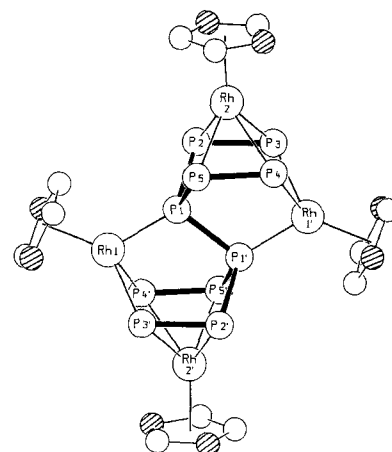
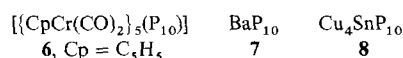
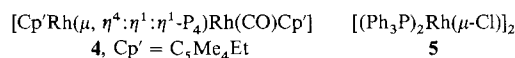


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a**. Ausgewählte Abstände [\AA] und -winkel [$^\circ$]: $P1-P1'$ 2.184(2), $P1-P2$ 2.192(1), $P1-P5$ 2.193(1), $P2-P3$ 2.143(2), $P4-P5$ 2.148(2), $P3 \cdots P4$ 2.624(2), $Rh1-P1$ 2.209(1), $Rh1-P3'$ 2.329(1), $Rh1-P4'$ 2.325(1), $Rh2-P2$ 2.406(1), $Rh2-P3$ 2.435(1), $Rh2-P4$ 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). $\odot = C\text{t}Bu$.

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



$Rh-P$ -Abständen von 2.200(2) und 2.213(2) \AA im Zweikernkomplex **5**^[6]. Der Mittelwert der $P-P$ -Abstände von 2.17 \AA ist bei **2a** deutlich kürzer als bei Komplex **6** (2.22 \AA), dessen polycyclisches P_{10} -Gerüst aus einem P_7 -Norbornan mit P_2 -Brücke und einem terminalen P -Atom aufgebaut ist^[7]. Das P_{10} -Ion im Polyphosphid **7** [$d(P-P) = 2.21$ \AA] bildet durch Verknüpfen von eindimensionalen fünfeckigen Phosphoröhren das zweidimensional unendliche Polyanion $^{2-}_\infty [P_{10}]^{2-}$ ^[8]; das Polyphosphid **8** [$d(P-P) = 2.18$ \AA] hat ein Adamantan-analoges P_{10}^{6-} -Gerüst^[9]. Die Vierringe $Rh2-P2-P1-P5$ (Winkelsumme = 359.7 $^\circ$) und $Rh2-P3-Rh1'-P4$ (358.7 $^\circ$) in **2a** sind nahezu planar. Die Ebene $P3-P4-P5-P2$ ist nahezu parallel zur C_5 -Ebene des Cp^* -Liganden an $Rh2$ (Abweichung 1.1 $^\circ$), etwas stärker weichen die Ebenen $P1'-P3-P4$ und C_5 des Cp^* -Liganden an $Rh1'$ (5.6 $^\circ$) von der Parallelität ab.

Die Struktur des P_{10} -Gerüsts von **2a** ergibt sich auch aus einer Analyse des P, P -COSY-45-NMR-Spektrums^[10]. Nach neuesten theoretischen Studien^[2b] soll dagegen für die ge-

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. B. Höbel, Dr. G. Wolmershäuser^[+]
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 $RhCl_3$.

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

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

Für die E_4 -Einheit der Komplexe **3a, b** schlagen wir den durch Röntgenstrukturanalysen belegten $(\mu, \eta^2:\eta^2-E_2)_2$ -Liganden^[12] vor.

Experimentelles

2a, 3a: Eine Lösung von 1.5 g (12.1 mmol) **P₄** in 75 mL Decalin wird mit 1.04 g (3.09 mmol) **1** versetzt und 3 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum 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 Ölpumpenvakuum 53 mg (3 %) braunes $[Cp_2Rh_2As_6]^{[13]}$ 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; $[Cp_2Rh_2As_6]$, 142040-01-5; P_4 , 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, $\alpha = 102.02(4)$, $\beta = 111.45(4)$, $\gamma = 83.39(5)^\circ$, $Z = 1$, 5728 unabhängige Reflexe ($M_{\text{ox}}: 1.5^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$), davon 5351 beobachtet mit $I \geq 2\sigma(I)$; $R = 0.038$, $R_w = 0.049$. Lösung und Verfeinerung mit den Programmsystemen SHELXS-86 und SHELX-76. Von **2b** konnten bislang keine für eine vollständige Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden. Alle untersuchten Kristalle zeigten nur sehr schwache Röntgenreflexe. Hinzu 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 Schnering, G. Menge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 286–294.
- [9] J. W. Hönl, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1980**, *153*, 339–350; vgl. dazu $P_{10}R_6$: M. Baudler, L. de Riese-Meyer, C. Wiaterek, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 375–380.
- [10] AA'A''A''BB'B''CC'XX'YY'-Spinsystem ($\approx P_2P_5P_5P_2P_3P_4P_4P_3P_1P_1Rh_1Rh_1Rh_2Rh_2$ in Abb. 1). $\delta(P_2P_5P_5P_2) \approx -160$ (m, 4P), $\delta(P_3P_4P_4P_3) \approx 53$ (m, 4P), $\delta(P_1P_1) \approx 280$ (m, 2P). Eine Spektrensimulation ist zukünftigen Untersuchungen vorbehalten. Kreuzsignale: $P_2P_5P_5P_2 \times P_3P_4P_4P_3$ 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), $^1J(Rh, P) = 26.7$ Hz. 1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , C_6D_6H als int. Stand.) **2a**: $\delta = 1.31$ (s, 36H), 1.66 (s, 36H), 4.81 (s, br. 4H), 4.93 (s, br. 2H), 5.79 (s, br. 4H), 5.86 (s, br. 2H); **2b**: $\delta = 1.28$ (s, 36H), 1.61 (s, 36H), 4.66 (s, br. 4H), 4.81 (s, br. 2H), 5.66 (s, br. 4H), 5.83 (s, br. 2H); **3a**: $\delta = 1.38$ (s, 36H), 4.92 (s,

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

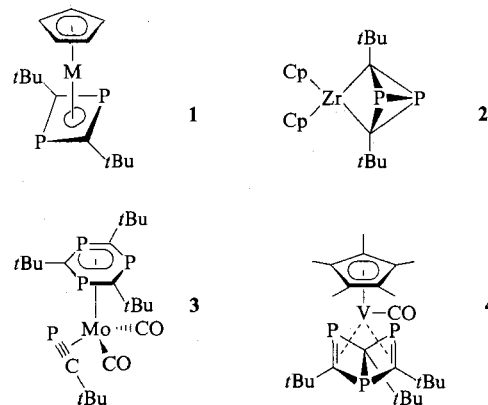
- [11] EI-MS-Spektrum (70 eV), m/z 1870 (M^+ , 0.2 %) 1570 ($[Cp_2Rh_2As_6]^+$, 0.6 %), 1420 ($[Cp_2Rh_2As_4]^+$, 69 %), 1243 ($[Cp_2Rh_2As_4]^+$, 18 %), 1140 ($[Cp_2Rh_2As_4]^+$, 1.4 %), 1065 ($[Cp_2Rh_2As_3]^+$, 13 %), 1010 ($[Cp_2Rh_2As_3]^+$, 1.6 %), 990 ($[Cp_2Rh_2As_2]^+$, 29 %), 935 ($[Cp_2Rh_2As_2]^+$, 4 %), 860 ($[Cp_2Rh_2As_2]^+$, 100 %), 785 ($[Cp_2Rh_2As_1]^+$, 3.3 %), 710 ($[Cp_2Rh_2As_1]^+$, 25 %), 682 ($[Cp_2Rh_2As_1]^+$, 4.4 %), 430 ($[Cp^+RhAs_2]^+$, 4.4 %), 355 ($[Cp^+RhAs]^+$, 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 Molekül schlagen wir eine zum $[Cp_2^+Co_2As_6]$ 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^[1]. Meilensteine auf diesem Wege sind die Cyclodimerisierung von *tert*-Butylphosphaacetylen **5** zu den 1,3-Diphosphacyclobutadienkomplexen **1**, z.B. mit Cyclopentadienylrhodium^[2] oder -cobaltfragmenten^[3], die ungewöhnliche Verknüpfung des gleichen Phosphaalkins zum tricyclischen Zirconiumkomplex **2**^[4] und schließlich die Cyclotrimerisierung von **5** zur Molybdänverbindung **3** des



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

* 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.