

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 ( $\mu, \eta^2:\eta^2-E_2)_2$ -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 gerührt. 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 orangefarbenes 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  $[Cp_2RhAs_6]^{13}$  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;  $[Cp_2RhAs_6]$ , 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,  $P\bar{I}$ ,  $a = 11.219(8)$ ,  $b = 14.816(10)$ ,  $c = 10.152(8)$  Å,  $\alpha = 102.02(4)$ ,  $\beta = 111.45(4)$ ,  $\gamma = 83.39(5)$ °,  $Z = 1$ , 5728 unabhängige Reflexe ( $M_{OKz}$ :  $1.5^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ ), 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. 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 Schnerring, G. Menge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 286–294.
- [9] J. W. Höhne, 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),  $^1J(Rh,P) = 26.7$  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 ( $M^+$ , 0.2%) 1570 ( $[Cp_2Rh_4As_6]^+$ , 0.6%), 1420 ( $[Cp_2Rh_4As_6]^+$ , 69%), 1243 ( $[Cp_2Rh_4As_4]^+$ , 18%), 1140 ( $[Cp_2Rh_3As_4]^+$ , 1.4%), 1065 ( $[Cp_2Rh_3As_3]^+$ , 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.

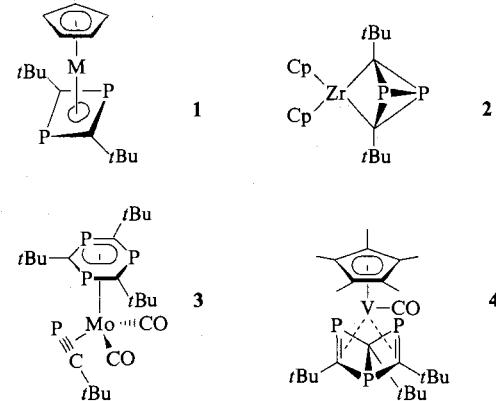
- [13] Für dieses Molekül schlagen wir eine zum  $[Cp_2Co_2As_6]$  analoge Struktur mit einem einfach kantengeöffneten  $As_6$ -Dewar-Benzol-Liganden [12c] vor.

### 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



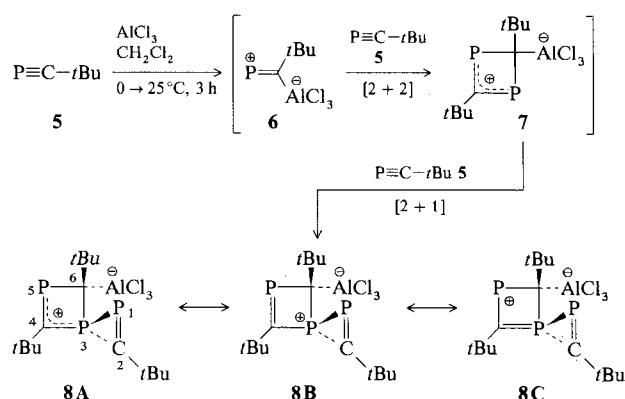
1,3,5-Triphosphabenzols<sup>[5]</sup> sowie zum Dewar-Isomer **4** mit Vanadium als Zentralatom<sup>[6]</sup>. Während es im Fall von **2** gelingt, das eigentliche Phosphaalkindimer als Baustein für cyclische Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen zu nutzen<sup>[7]</sup>,

[\*] 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.

blieben Ablösereaktionen der Metallkomplexfragmente an den anderen Komplexen bisher ohne Erfolg.

Wir berichten hier erstmals über eine Spirocyclotrimerisierung des Phosphaalkins **5**<sup>[8]</sup> in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid. Sie verläuft in Dichlormethan hochselektiv ( $\geq 95\%$ ) im Molverhältnis 3:1 und liefert unter Einbau der Lewis-Säure das Betain **8**. Erste Hinweise auf eine Cyclooligomerisierung liefern das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, das drei unterschiedliche *tert*-Butylgruppen zeigt (Tabelle 1), und das



<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum, in dem die drei beobachteten Absorptionen bei völlig verschiedenen  $\delta$ -Werten liegen [Tabelle 1;  $\delta = -80.1$  (P3), 261.4 (P1), 417.9 (P5)]. Die beiden letzteren Absorptionen deuten darauf hin, daß das Reaktionsprodukt noch zwei Phosphaalkeneinheiten hat<sup>[9]</sup>, die relative Hochfeldlage des dritten Phosphorsignals (P3) liegt im Bereich der Signale von Phosphirenium-Ionen<sup>[10]</sup>. Die Heterokerne P1 und P3 sind jeweils durch <sup>1</sup>J(P,P)-Kopplung von 214.5 Hz zu Dubletts aufgespalten, was ihre direkte Nachbarschaft anzeigen; P1 weist eine zusätzliche P,P-Kopplung von 18.0 Hz auf, die auch das Resonanzsignal von P5 aufspaltet.

Schließlich treten im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **8** noch charakteristische Tieffeldabsorptionen für zwei Phosphaalken-Kohlenstoffe bei  $\delta = 202.9$  und 245.9 auf, die <sup>1</sup>J(P,C)-Kopplungen aufweisen (Tabelle 1). Das Signal des C6-Atoms im Vierring kann nicht beobachtet werden, was als Hinweis auf die unmittelbare Nachbarschaft des Aluminiumatoms gewertet werden muß<sup>[11]</sup>.

Die endgültige Absicherung der Phosphaalkin/Aluminiumtrichlorid-Verbindung **8** gelang durch Kristallstrukturanalyse (Abb. 1)<sup>[12]</sup>. Die Bindungslängen P2-C1 (1.70 Å) und P1-C1 (1.77 Å) rechtfertigen die Formulierung des Schlüsselprodukts **8** als Resonanzhybrid **8B**  $\leftrightarrow$  **8C** mit einer weitgehend delokalisierten P=C-Bindung und positiven Ladung am Heteroatom gemäß **8A**. Beide Werte für die Bindungslängen liegen oberhalb des Durchschnittswertes für offenkettige Phosphaalkene (1.67 Å<sup>[13]</sup>), sind aber bei weitem noch nicht im Bereich von P–C-Bindungen. Der Vierring ist nicht mehr planar (siehe Torsionswinkel in der Legende zu Abb. 1). Mit 1.68 Å liegt der P3-C3-Abstand im erwarteten Bereich; für den W(CO)<sub>5</sub>-Komplex eines 2H-Phosphirens wurde die P=C-Bindungslänge zu 1.634 Å<sup>[14]</sup>, für ein 1H-Diphosphiren mit Donor-substituent an der Phosphaalkeneinheit zu 1.702 Å bestimmt<sup>[15]</sup>.

Bezüglich des Mechanismus darf man annehmen, daß die Titelreaktion durch Addition der Lewis-Säure an das Kohlenstoffatom des Phosphaalkins **5** eingeleitet wird ( $\rightarrow$  **6**), was der Polarisierung der P≡C-Bindung entspricht<sup>[16]</sup>. Von **6** ausgehend erfolgt die [2+2]-Cycloaddition eines zweiten Äquivalents Phosphaalkin **5** zum Dimerenkomplex **7**<sup>[17]</sup>, in dem der Phosphor elektrophilen Charakter hat. Die ab-

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten des spirocyclischen Betains **8** sowie der Tetracyclen **12** und **13** [a].

**8:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.34$  (dd, <sup>4</sup>J(P,H) = 0.7, 0.8 Hz, 9 H, tBu), 1.43 (d, <sup>4</sup>J(P,H) = 1.2 Hz, 9 H, tBu), 1.59 (pseudo-t, <sup>4</sup>J(P,H) = 0.9 Hz, 9 H, tBu); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 31.9$  (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.8 (pseudo-t, <sup>3</sup>J(P,C) = 9.2 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.9 (dd, <sup>3</sup>J(P,C) = 12.2 Hz, <sup>4</sup>J(P,C) = 12.5, 4.5 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 41.1 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 8.4 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 43.6 (pseudo-t, <sup>2</sup>J(P,C) = 2.0 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 48.1 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 3.0 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 202.9 (d, <sup>1</sup>J(P,C) = 65.4 Hz, P = C), 245.9 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 68.2, 81.7 Hz, P = C); <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = -80.1$  (d, <sup>1</sup>J(P,P) = 214.5 Hz, P<sub>3</sub>), 261.4 (dd, <sup>1</sup>J(P,P) = 214.5 Hz, <sup>3</sup>J(P,P) = 18.0 Hz, P<sub>1</sub>), 417.9 (d, <sup>3</sup>J(P,P) = 18.0 Hz, P<sub>5</sub>).

**12:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.96$  (s, 9 H, tBu), 1.40 (d, <sup>4</sup>J(P,H) = 0.9 Hz, 9 H, tBu), 1.43 (d, <sup>4</sup>J(P,H) 1.5 Hz, 9 H, tBu), 1.58 (pseudo-t, <sup>4</sup>J(P,H) = 1.4 Hz, 9 H, tBu); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 31.9$  (dd, <sup>3</sup>J(P,C) = 15.1 Hz, <sup>4</sup>J(P,C) = 6.0 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.6 (pseudo-t, <sup>3</sup>J(P,C) = 10.1 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.1 (pseudo-t, <sup>3</sup>J(P,C) = 14.6 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.7 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36.7 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 12.1 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36.9, 38.2, 40.8 (jeweils m, jeweils C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 42.1, 58.2 (jeweils m, C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>), 96.7 (m, C<sub>5</sub>), 211.6 (m, C<sub>8</sub>); <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = -160.0$  (pseudo-quintett, <sup>2</sup>J(P,P) = 32.9, 16.6 Hz, <sup>3</sup>J(P,P) = 13.2 Hz, P<sub>4</sub>), 111.5 (d, pseudo-t, <sup>2</sup>J(P,P) = 33.1, 32.9, 16.6 Hz, P<sub>1</sub>), 134.3 (ddd, <sup>1</sup>J(P,P) = 264.8 Hz, <sup>2</sup>J(P,P) = 33.1, 19.8 Hz, P<sub>6</sub>), 417.1 (d, pseudo-t, <sup>1</sup>J(P,P) = 264.8 Hz, <sup>3</sup>J(P,P) = 13.2 Hz, P<sub>7</sub>); MS(70 eV): *m/z* 401 ( $M^{\oplus}$  + H, 20%), 355 ( $M^{\oplus}$  – 3 Me, 5), 300 ( $M^{\oplus}$  – tBuCP, 10), 262 ( $M^{\oplus}$  – 2 tBuC, 25), 200 ( $M^{\oplus}$  – 2 tBuCP, 8), 169 ( $M^{\oplus}$  – 2 tBuCP, – P, 100).

**13:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.00$ , 1.17 (jeweils s, jeweils 9 H, tBu), 1.43 (d, <sup>4</sup>J(P,H) = 2.0 Hz, 9 H, tBu), 1.80 (s, 9 H, tBu); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 29.9$  (d, <sup>3</sup>J(P,C) = 8.4 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.3 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.6 (d, <sup>3</sup>J(P,C) = 11.4 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.9 (d, <sup>3</sup>J(P,C) = 6.1 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36.5 (pseudo-t, <sup>2</sup>J(P,C) = 20.6 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 37.0 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 9.2 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 39.1 (pseudo-t, <sup>2</sup>J(P,C) = 12.2 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 41.0 (pseudo-t, <sup>2</sup>J(P,C) = 16.0 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 60.1 (pseudo-t, <sup>1</sup>J(P,C) = 34.3 Hz, C<sub>2</sub>), 64.2, 89.3 (jeweils m, C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>), 224.3 (pseudo-t, <sup>1</sup>J(P,C) = 54.2 Hz, C<sub>8</sub>); <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = -174.4$  (d, <sup>1</sup>J(P,P) = 83.0 Hz, P<sub>3</sub> oder P<sub>4</sub>), –147.3 (ddd, <sup>1</sup>J(P,P) = 83.0 Hz, <sup>2</sup>J(P,P) = 31.2, 16.6 Hz, P<sub>3</sub> oder P<sub>4</sub>), 64.6 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 31.2 Hz, P<sub>1</sub>), 399.0 (s, P<sub>7</sub>); MS(70 eV): *m/z* 401 ( $M^{\oplus}$  + H, 45%), 300 ( $M^{\oplus}$  – tBuCP, 10), 262 ( $M^{\oplus}$  – 2 tBuC, 62), 200 ( $M^{\oplus}$  – 2 tBuCP, 22), 169 ( $M^{\oplus}$  – 2 tBuCP, – P, 100).

[a] <sup>1</sup>H- (90 oder 400 MHz, TMS), <sup>13</sup>C- (100.6 MHz, TMS) und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren (80.8 MHz, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für **8**, in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> für **12**, **13**.

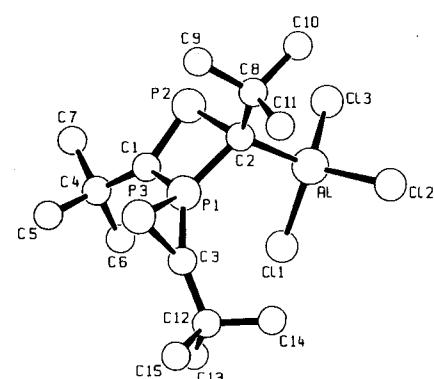
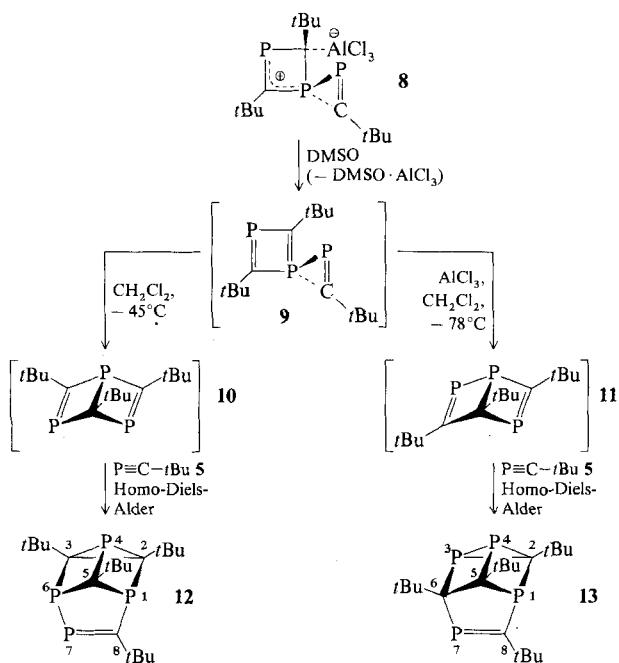


Abb. 1. Struktur von **8** im Kristall (SCHAKAL-Plot). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: P1-C1 1.77(1), P1-C2 1.80(1), P2-C1 1.70(1), P2-C2 1.91(1), C2-Al 2.02(1), P1-P3 2.108(4), P1-C3 1.74(1), P3-C3 1.68(1); C1-P1-C2 90.8(5), P3-P1-C1 122.8(4), P3-P1-C2 128.1(4), P3-P1-C3 50.8(3), C1-P1-C2 90.8(5), C1-P1-C3 131.6(5), C2-P1-C3 133.0(5), P1-P3-C3 53.3(3), P1-C3-P3 75.9(4), P1-C2-P2 85.0(5), C2-P2-C1 89.4(5), P2-C1-P1 93.1(5), Torsionswinkel [ $^{\circ}$ ]: C1-P1-C2-P2 9.4(4), C1-P2-C2-P1 – 9.7(4), C2-P2-C1-P1 9.9(4), C2-P1-C1-P2 – 10.5(5), P3-P1-C1-C4 – 54.0(1.1), C3-P1-C1-C4 10.3(1.2). Das zweite unabhängige Molekül unterscheidet sich vom hier abgebildeten insbesondere in den Torsionswinkeln im Vierring (die um 1.2–1.4° kleiner sind als die oben angegebenen) sowie um die Bindungen C1-C4, C2-Al und C3-C12.

schließende [2+1]-Cycloaddition mit dem dritten Äquivalent **5** führt zur Produktbildung ( $\rightarrow$  **8**).

Entfernt man den Aluminiumchloridsubstituenten im Betain **8** durch Zugabe der Lewis-Base Dimethylsulfoxid, so generiert man das spirocyclische  $\lambda^5\sigma^4,\lambda^3\sigma^2$ -Diphosphhet **9**, das nicht isoliert werden kann. Selbst bei –45 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) lagert es sich nach P–P-Bindungsbruch im Diphosphirenring zum 1,3,5-Triphospha-Dewar-Benzol **10** um, das sich gleich-

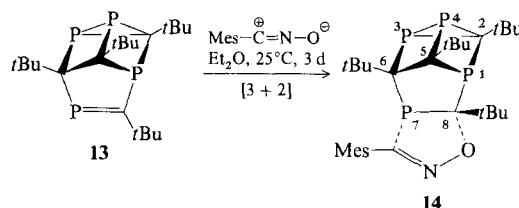
falls der Isolierung entzieht. Fügt man aber vor der Freisetzung von **9** Phosphaalkin **5** als Abspangreagenz für **10** zu, so bildet sich der Tetraphosphatetracyclus **12** (37%) in einer Homo-Diels-Alder-Reaktion.



Zum Konstitutionsisomer **13** (38 %) führt das gleiche Experiment – allerdings mit einem Überschuß an Aluminiumtrichlorid – bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Unter diesen Bedingungen vollzieht sich die Umlagerung von **9** unter P–C-Bindungsbruch zum 1,2,5-Triphospha-Dewar-Benzol **11**, das ebenfalls durch Homo-Diels-Alder-Reaktion ( $\rightarrow$ **13**) abgefangen wird. Die Rolle des Aluminiumchlorids (oder seines DMSO-Adduktes) bei der Umlagerungsreaktion bleibt ungeklärt. Beide Prozesse sind hochselektiv und ermöglichen den gezielten Aufbau der bisher unbekannten Phosphaalkin-Cyclotetramere.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **12** und **13** findet man jeweils vier *t*Bu-Gruppen, die zum Teil durch  $^2\text{J}(\text{P},\text{H})$ -Kopplungen von 0.9–2.0 Hz aufgespalten sind (Tabelle 1). Lage und Aufspaltung der  $^{31}\text{P-NMR}$ -Resonanzsignale beider Isomere sind konstitutionsbeweisend: für **12** ist die Hochfeldlage des Dreiringsphosphoratoms P4 bei  $\delta = -160.0$  [18] sowie die Tieffeldabsorption von P7 ( $\delta = 417.1$ ) kennzeichnend. Letzteres Resonanzsignal ist durch  $^1\text{J}(\text{P},\text{P})$ -Kopplung von 264.8 Hz aufgespalten, die auch bei P6 ( $\delta = 134.3$ ) wieder auftritt. Für P1 ( $\delta = 111.5$ ) findet man naturgemäß drei  $^2\text{J}(\text{P},\text{P})$ -Kopplungen (33.1, 32.9, 16.6 Hz). In **13** sind die Resonanzsignale bei  $\delta = -174.4$  und  $-147.3$  [ $^1\text{J}(\text{P},\text{P}) = 83.0$  Hz] der Diphosphiranheit zuzuordnen [18]. Das  $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphoratom P7 ( $\delta = 399.0$ ) koppelt mit keinem weiteren Heterokern. P1 ( $\delta = 64.6$ ) weist nur eine  $^2\text{J}(\text{P},\text{P})$ -Kopplung von 31.2 Hz auf. Lage und Aufspaltungen der Kohlenstoffresonanzsignale in den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Tabelle 1) sind in Einklang mit den Strukturen **12** und **13**.

Chemisch lässt sich die P=C-Bindung von **13** durch Umsetzung mit Mesylnitriloxid nachweisen. Die regio- und stereospezifische [3+2]-Cycloaddition liefert quantitativ das kristalline **14** [farblose Kristalle mit  $\text{Fp} = 184^{\circ}\text{C}$  (aus *n*-Pentan)]. Die Auflösung der Phosphaalkeneinheit in **13** wird durch markante Hochfeldverschiebung der Absorption von



P7 im  $^{31}\text{P-NMR}$ -( $\delta = 75.6$ ) sowie von C8 im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ( $\delta = 108.6$ ,  $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 53.4$ , 37.4 Hz) angezeigt.

Die Kristallstrukturanalyse<sup>[12]</sup> schließt jeden Zweifel an der Konstitution des Cycloadduktes **14** (und damit auch an der Vorstufe **13**) aus (Abb. 2). Bemerkenswert ist, daß der

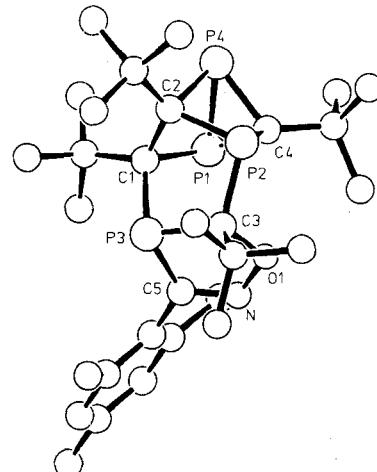


Abb. 2. Struktur von **14** im Kristall (SCHAKAL-Plot). Ausgewählte Bindungsängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: P4-P1 2.179(3), P3-C1 1.886(7), C2-C1 1.596(9), P2-C4 1.807(7), P3-C5 1.854(7), N-C5 1.261(8), P4-C2 1.927(7), P2-C3 1.895(7); O1-C3 1.960(8), P1-C1 1.914(7), O1-N 1.396(7), P1-C4 1.845(7), P4-C4 1.866(7), P2-C2 1.876(7), P3-C3 1.836(7); C1-P1-P4 81.4(2), C4-P1-C1 95.5(3), C3-P2-C4 103.9(3), C2-P4-P1 78.2(2), P3-C1-P1 115.1(3), C2-C1-P3 106.6(4), P4-C4-P1 71.9(3), P4-C2-P2 88.4(3), C1-C2-P4 98.4(4), C4-P1-P4 54.5(2), C2-P2-C4 83.2(3), C3-P2-C2 101.2(3), C3-P3-C1 98.0(3), C4-P4-P1 53.6(2), C2-P4-C4 80.2(3), C2-C1-P1 95.1(4), P2-C4-P1 111.8(4), P4-C4-P2 92.4(3), C1-C2-P2 103.3(4), P3-C3-P2 106.9(3).

Polycyclus stark unterschiedliche P-C-Abstände hat; sie variieren zwischen 1.807 (P2-C4) und 1.927  $\text{\AA}$  (P4-C2).

#### Arbeitsvorschriften

8: Zu der Suspension von Aluminiumtrichlorid (0.67 g, 5.0 mmol) in Dichlormethan (5 mL) tropft man unter Rühren bei  $0^{\circ}\text{C}$  (Luft- und Feuchtigkeitsausschluß) die Lösung von Phosphaalkin **5** [8] (1.50 g, 15.0 mmol) in Dichlormethan (5 mL). Nach 1 h läßt man auf  $25^{\circ}\text{C}$  auftauen und dampft nach weiteren 2 h bei  $25^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  mbar ein, wobei  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch reines **8** als rotbraunes Öl verbleibt. Ausbeute: 2.06 g (95 %) gelbe Kristalle;  $\text{Fp} = 134^{\circ}\text{C}$  (Zers., aus Toluol).

12: Zu der Lösung von Betain **8** (1.47 g, 3.4 mmol) in Dichlormethan (10 mL) tropft man unter Rühren bei  $-45^{\circ}\text{C}$  (Luft- und Feuchtigkeitsausschluß) nacheinander Phosphaalkin **5** [8] (0.34 g, 3.4 mmol) und Dimethylsulfoxid (0.80 mL, 11.3 mmol) in Dichlormethan (5 mL). In 6 h läßt man auf  $25^{\circ}\text{C}$  auftauen und dampft nach weiteren 18 h bei  $25^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  mbar ein. Extraktion des Rückstandes mit *n*-Pentan (5  $\times$  10 mL) und Eindampfen liefert  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch reines **12** als rotes Öl. Ausbeute: 0.50 g (37%). Mitteldruckchromatographie an Kieselgel mit *n*-Pentan ist möglich, aber verlustreich.

13: Zu der Suspension von Betain **8** (1.16 g, 2.7 mmol) und Aluminiumchlorid (0.59 g, 4.4 mmol) in Dichlormethan (10 mL) tropft man unter Rühren bei –78 °C (Luft- und Feuchtigkeitsausschluß) nacheinander Phosphaalkin **5** [8] (0.26 g, 2.6 mmol) und Dimethylsulfoxid (0.62 mL, 8.7 mmol) in Dichlormethan (4 mL). Aufarbeiten wie für **12** liefert **13** als gelbes Öl. Ausbeute: 0.39 g (38%). Säulenchromatographie an Kieselgel (Inertgas) mit *n*-Pentan ist möglich, aber verlustreich.

Eingegangen am 29. Januar,  
ergänzte Fassung am 11. Mai 1992 [Z 5156]

CAS-Registry-Nummern:

**5**, 78129-68-7; **8**, 141957-89-3; **12**, 141957-86-0; **13**, 141957-87-1; **14**, 141957-88-2;  $\text{MesC}^+ = \text{NO}^-$ , 2904-57-6.

- [1] Zusammenfassungen: a) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327–1362; b) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484–1508; c) *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1990**; d) P. Binger in [1c], S. 90–111.
- [2] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737–738.
- [3] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 645–646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 644–645.
- [4] P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 798–799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 764–765.
- [5] A. R. Barron, A. H. Cowley, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 907–908.
- [6] R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 957–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 908–909.
- [7] Siehe z.B. P. Binger, T. Wetling, R. Schneider, F. Zurmühlen, U. Bergsträßer, J. Hoffmann, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 208–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 207–210.
- [8] Synthese von **5** in [1c], S. 59–63.
- [9] Zur  $^{31}\text{P}$ -NMR-Absorption siehe K. Karaghiosoff [1c], S. 463–471.
- [10] K. S. Fougers, H. Hogeweegen, R. F. Kingma, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 643–646; S. Lochschmidt, F. Mathey, A. Schmidpeter, *ibid.* **1986**, *27*, 2635–2638; S. A. Weisman, S. G. Baxter, *ibid.* **1990**, *31*, 819–822.
- [11] Dieses Phänomen wurde auch an strukturell gleichartigen Cyclobutadien/Aluminiumtrichlorid-Komplexen beobachtet: D. S. B. Grace, H. Hogeweegen, P. A. Wache, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 123–126.
- [12] Kristallstrukturanalyse (Diffraktometer: Enraf-Nonius-CAD4, Mo $K_\alpha$ -Strahlung, Full-matrix-Verfeinerung) **8**:  $C_{15}\text{H}_{27}\text{AlCl}_3\text{P}_3$ ,  $M = 433.7$ ; orthorhomatisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ;  $a = 14.619(3)$ ,  $b = 17.029(7)$ ,  $c = 17.682(13)$  Å;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;  $\varrho_{\text{ber}} = 1.31 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $Z = 8$  (zwei unabhängige Moleküle); Kristallgröße  $0.45 \times 0.4 \times 0.7 \text{ mm}^3$ , 4739 symmetrieeinabhängige Reflexe im Bereich  $2.0 \leq \theta \leq 26.0^\circ$  vermessen, Korrektur für Intensitätsverluste (bis 6.7% an drei Kontrollreflexen); Absorptionskorrektur ( $\mu = 6.7 \text{ cm}^{-1}$ ); 3144 Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$ , 397 Variable, Positionen der H-Atome in gestaffelten Konformationen berechnet und in die Verfeinerung einbezogen.  $R = 0.0745$ ,  $R_w = (\sum w(\Delta F/\sum wF_0^2)^{1/2} = 0.0647$ , Restelektronendichte  $0.67 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Die absolute Konfiguration von **8** konnte nicht bestimmt werden (keine Änderung des *R*-Wertes für die Struktur mit entgegengesetzter Absolutkonfiguration). **14**:  $C_{39}\text{H}_{47}\text{NOP}_4$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Int.-Tab.-Nr. 14);  $a = 13.865(5)$ ,  $b = 12.971(5)$ ,  $c = 17.971(12)$  Å;  $\beta = 106.5(3)^\circ$ ;  $\varrho_{\text{ber}} = 1.20 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $Z = 4$ ; Kristallgröße  $0.25 \times 0.19 \times 0.25 \text{ mm}^3$ , 4854 symmetrieeinabhängige Reflexe im Bereich  $2.0 \leq \theta \leq 26.0^\circ$  vermessen; 3499 Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$  wurden in der Verfeinerung berücksichtigt; 325 Variable; H-Atome wurden nicht in die Verfeinerung einbezogen.  $R = 0.0887$ ,  $R_w = (\sum w(\Delta F/\sum wF_0^2)^{1/2} = 0.0968$ ; die Differenz-Fourier-Synthese auf der Basis des endgültigen Strukturmodells zeigt ein Maximum von  $0.46 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  und ein Minimum von  $-0.32 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56023, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [13] R. Appel in [1c], S. 160.
- [14] O. Wagner, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1328–1330; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1257–1259.
- [15] E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1708–1710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1673–1675.
- [16] Siehe z.B. M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191–213.
- [17] Isolierbare Verbindungen des Typs **7** sind in der Kohlenstoffchemie bekannt. Sie entstehen bei der Cyclodimerisierung von But-2-in mit Aluminiumhalogeniden (P. B. J. Driessens, H. Hogeweegen, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, 265–278) oder durch oxidative Ringöffnung von Tetra-*tert*-butyltetrahedran (G. Maier, R. Emrich, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, M. Nixdorf, H. Ingartinger, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2798–2810); im letzten Fall haben sie Homocyclopropenium-Ionen-Charakter.
- [18] F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 997–1025.

## Reduktion von dispergiertem Indigo durch indirekte Elektrolyse\*\*

Von Thomas Bechtold\*, Eduard Burtscher\*, Angelika Amann und Ortwin Bobleter

Die Reduktion von wasser- und laugenunlöslichem Indigo zum in Laugen löslichen Dinatriumsalz von Leukoindigo ist ein zentraler Schritt bei der Applikation von Indigo als Farbstoff für Textilien. Dieser Reduktionsvorgang wird in alkalischen Milieu durch Zugabe eines Überschusses an Reduktionsmittel mit ausreichend negativem Redoxpotential eingeleitet. Aufgrund der großen wirtschaftlichen Bedeutung dieser Färbe-technologie wurde eine Vielzahl von Reduktionsmitteln untersucht ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , Sulfinsäurederivate, organische Hydroxycarbonylverbindungen etc.)<sup>[1]</sup>. Bei den derzeit eingesetzten Reduktionsmitteln ist die fehlende Reversibilität besonders nachteilig, so daß die Reduktionsmittel nicht zurückgewonnen werden können, und damit ein Recycling der Prozeßbäder nicht möglich ist. Zahlreiche Mediatoren zur indirekten elektrochemischen Reduktion von organischen Stoffen in homogenen Lösungsmittelsystemen sind beschrieben<sup>[2]</sup>. Untersuchungen bezüglich reversibler Reduktionsmittel führten zur Entwicklung eines indirekten Elektrolyseverfahrens, wobei in alkalischen Milieu stabile Koordinationsverbindungen von Eisen(II)- und Eisen(III)-Salzen mit Triethanolamin (TEA) als Mediatoren zur Reduktion dispergierter Systeme eingesetzt werden<sup>[3]</sup>.

Triethanolamin kann in wäßrigen alkalischen Systemen sowohl mit Eisen(II)- als auch mit Eisen(III)-Ionen ausreichend stabile Koordinationsverbindungen bilden<sup>[4]</sup>, so daß auch in Natronlauge ( $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ) Eisenkonzentrationen von bis zu  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  erreicht werden. Wie cyclovoltammetrische Untersuchungen zeigten, läßt sich eine reversible Umladung der Komplexe an Quecksilber-Tropfelektroden (HMDE) erreichen<sup>[5]</sup>. Das kathodische Peakpotential  $E_{\text{pe}}$  der Koordinationsverbindungen liegt in wäßriger alkalischer Lösung für den Übergang  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  bei  $-1055 \text{ mV}$  (vs. Ag/AgCl/3 mol L $^{-1}$  KCl).

Mit diesem reversiblen Redoxsystem als Mediator kann feindisperser Indigofarbstoff durch indirekte Elektrolyse reduziert werden. Der Reaktionsablauf ist entsprechend dem Reaktionsmodell für die direkte elektrochemische Reduktion von Anthrachinon-2-sulfonat<sup>[6]</sup> in Schema 1 zusammengefaßt.

Die vorgelegten Triethanolamin-Fe<sup>III</sup>-Komplexe werden an der Kathode ( $-1050$  bis  $-1100 \text{ mV}$  vs. Ag/AgCl/3 mol L $^{-1}$  KCl) zu den entsprechenden Fe<sup>II</sup>-Komplexen reduziert. Da das Reduktionspotential der Fe<sup>II</sup>-Komplexe für eine Reduktion von Indigo ausreichend niedrig ist, erfolgt eine Ein-Elektronentransferreaktion vom Fe<sup>II</sup>-Komplex an die Oberfläche des dispergierten Farbstoffpartikels. Die primär entstehenden Farbstoff-Radikalationen disproportionieren unter Bildung von laugenlöslichen Leukoindigo-Dianionen und reoxidierten Indigomolekülen. Das laugenlösliche Dianion desorbiert von der Farbstoffpartikeloberfläche unter Bildung echter Lösungen. Während Indigo in der oxidierten Form blau gefärbt ist, liefert die reduzierte Form gelbe Lösungen mit einem Absorptionsmaximum bei 410 nm. Neben dem Verfolgen des Reaktionsumsatzes mit photometrischen Methoden kann der Ablauf der indirekten Elektrolyse auch

[\*] Dr. T. Bechtold, Dr. E. Burtscher, A. Amann, Prof. Dr. O. Bobleter  
Institut für Textilchemie und Textilphysik der Universität Innsbruck  
Hochstraße 73, A-6850 Dornbirn

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung (Österreich) und vom Verein zur Förderung der Forschung und Entwicklung in der Textilwirtschaft Vorarlberg gefördert.