

Tabelle 1. VEH-berechnete Werte des Ionisierungspotentials in festem Zustand (IP), der Elektronenaffinität (EA) und der Bandlücke (Eg) von unsubstituiertem Polymer 1, Naphthalin und Anthracen. Angaben in eV.

Verb.	IP	EA	Eg
Polymer 1 [a]	4.96	-2.81	2.15
Naphthalin	6.20	-1.60	4.60
Anthracen	5.65	-2.17	3.48

[a] Stammverbindung ohne Hexylsubstituenten.

Es scheint, daß das HOMO des Polymers aus der antibindenden Wechselwirkung zwischen dem HOMO von Naphthalin und Anthracen herrührt, während das LUMO des Polymers aus der Wechselwirkung zwischen dem LUMO von Naphthalin und dem LUMO + 1 von Anthracen entsteht. Die Eigenschaften des Polymers werden zur Zeit unter den eingangs erwähnten anwendungstechnischen Aspekten untersucht.

Eingegangen am 1. Juni 1994 [Z 6987]

- [1] A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 282–291.  
 [2] S. Kivelson, O. L. Chapman, *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 7236–7243.  
 [3] L. Yu, M. Chen, L. R. Dalton, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 649–659.  
 [4] J. J. Brédas, R. Silbey, *Conjugated Polymers, The Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Materials*, Kluwer, Dordrecht, **1991**.  
 [5] M. Schwoerer, *Phys. Bl.* **1994**, *50*, 52–55.  
 [6] Erstes Beispiel: A.-D. Schlüter, M. Löffler, V. Enkelmann, *Nature* **1994**, *368*, 831–834.  
 [7] H. Schirmer, A.-D. Schlüter, V. Enkelmann, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2543–2546.  
 [8] M. Löffler, A.-D. Schlüter, *Synlett* **1994**, 75–78.  
 [9] Beispielsweise M. Ballauff, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 261–276; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 253–267.  
 [10] 7 wurde aus Toluol umkristallisiert. Mit einem Enraf-Nonius Turbo-CAD4-Diffraktometer mit Ni-gefilterter  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung von einem Drehanodengenerator wurden 6565 unabhängige Reflexe gemessen ( $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ,  $\omega/2\theta$ -Abtastung,  $2\theta_{\text{max}} = 120^\circ$ , nominelle Auflösung  $\lambda/2\sin\theta_{\text{max}} = 0.89 \text{ \AA}$ ,  $\psi$ -Scan-Absorptionskorrektur,  $T = 260 \text{ K}$ ). Die Referenzreflexe zeigen einen Intensitätsverlust von 12%, die Daten wurden entsprechend für Strahlenschäden korrigiert. Raumgruppe triklin,  $P1$ ,  $Z = 2$  mit zwei Toluolmolekülen pro Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit,  $a = 12.390(4)$ ,  $b = 16.164(6)$ ,  $c = 18.96(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 87.67(5)$ ,  $\beta = 83.30(5)$ ,  $\gamma = 68.66(3)^\circ$ ,  $V = 3514(4) \text{ \AA}^3$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR-92) und mit den Programmen SHELX76 und SHELX93 auf der Grundlage von 3643 Reflexen mit  $|F_o| \leq 3\sigma(|F_o|)$  verfeinert. Die Lagen von H-Atomen, die an die aromatischen C-Atome gebunden sind, wurden berechnet. Zwei Atome eines Alkylbügels sind zweifach mit je 50% Besetzung fehlgeordnet. Die kokristallisierten Toluolmoleküle sind wohlgeordnet. Der relativ hohe kristallographische  $R$ -Faktor (0.15) beruht auf den Strahlenschäden des Kristalls, auf den verhältnismäßig schlechten Daten (nur 55% der Reflexe  $> 3\sigma(|F_o|)$ ) und auf der Fehlordnung. Das ausgedehnte aromatische System ist fast ideal planar; die größte Abweichung aus der gewichteten Ebene beträgt  $0.105 \text{ \AA}$  [11].  
 [11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58461 angefordert werden.  
 [12] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909.  
 [13] G. Nicolas, P. Durand, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 2020–2021; J. M. André, L. A. Burke, G. Delhalle, G. Nicolas, P. Durand, *Int. J. Quantum Chem.* **1979**, *13*, 283–287; J.-L. Brédas, R. R. Chance, R. Silbey, G. Nicolas, P. Durand, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 255–267.

## Ein neues Hexamer von $t\text{BuCP}$ : Synthese, Struktur und theoretische Untersuchungen\*\*

Vicinus Caliman, Peter B. Hitchcock, John F. Nixon\*, Matthias Hofmann und Paul von Ragué Schleyer\*

Sowohl die Organische wie auch die Organometallchemie von Phosphaalkinen  $\text{RC}\equiv\text{P}$  entwickeln sich rasch<sup>[1–4]</sup>. Kürzlich berichteten de Meijere et al.<sup>[5]</sup> über den käfigartigen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$  **1** mit  $D_{3d}$ -Symmetrie. Wir beschreiben nun Synthese und Struktur der neuartigen, isostrukturellen Käfigverbindung  $\text{P}_6\text{C}_6\text{tBu}_6$  **2**, des bislang größten bekannten Oligomers des Phosphaalkins  $t\text{BuCP}$ .

Ein Markstein in der Chemie der Phosphaalkine war die Synthese und strukturelle Charakterisierung des sehr stabilen Tetraphosphacubans  $\text{P}_4\text{C}_4\text{tBu}_4$  **3** durch Regitz et al. **3** ist thermisch aus  $t\text{BuCP}$  oder effizienter aus dem Vorläuferkomplex  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{tBu}_5)_2(\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$  erhältlich<sup>[6, 7]</sup>. Zu diesem Zeitpunkt war bereits bekannt, daß die verwandte pentamere Käfigverbindung  $\text{P}_5\text{C}_5\text{tBu}_5$  **4** bequem durch oxidative Kopplung von 1,3-Di- und 1,2,4-Triphosphacyclopentadienyleinheiten hergestellt werden kann. Die Struktur des Pentamers **4** ist eng verwandt mit der des Tetraphosphacubans **3**: Ersetzt man in **3** ein C-Eckatom des „Würfels“ durch ein CCP-Dreieck, so gelangt man zu **4** (Abb. 1).

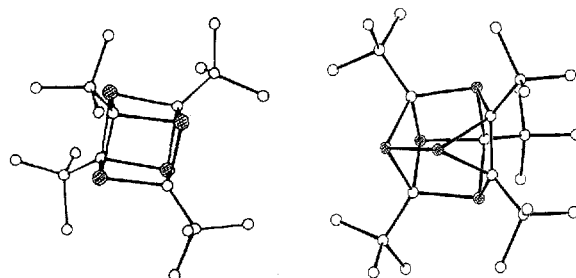


Abb. 1. Struktur von **3** (links) und **4** (rechts) im Kristall (○ Kohlenstoff, ● Phosphor) [6–8].

Während das ringförmige Anion  $\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2^-$  gegenüber Übergangsmetallen als  $\eta^1$ - und  $\eta^5$ -Ligand fungiert, koordiniert das entsprechende Anion  $\text{P}_2\text{C}_3\text{tBu}_3^-$  ausschließlich  $\eta^5$  oder  $\eta^3$ <sup>[1, 9, 10]</sup>. Da die strukturell gut charakterisierten Komplexe der Art  $[\text{M}(\eta^1\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)_x(\text{PR}_3)_y\text{X}_z]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{X} = \text{Halogenid}$ ;  $x = 2$ ,  $y = 2$ ,  $z = 0$ ;  $x = 1$ ,  $y = 2$ ,  $z = 1$ ) allesamt stabilisierende Phosphanliganden enthalten<sup>[11]</sup>, haben wir eine Reaktion mit dem labileren Komplex  $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$  ( $\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ) und einer Mischung aus  $\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2^-$  und  $\text{P}_2\text{C}_3\text{tBu}_3^-$  durchgeführt. Dabei entstanden Organophosphorverbindungen, die alle kein Metall enthalten, aber vermutlich über instabile, organometallische Zwischenstufen gebildet wurden.

Durch Chromatographieren der Produktmischung wurden die bekannten Substanzen  $\text{P}_5\text{C}_5\text{tBu}_5$  **4** und  $\text{P}_5\text{C}_5\text{tBu}_5\text{H}_2$  **7** sowie

[\*] Prof. Dr. J. F. Nixon, V. Caliman, Dr. P. B. Hitchcock  
 School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex  
 GB-Brighton BN1 9QJ (Großbritannien)  
 Telefax: Int. +273/67-7196

Prof. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. M. Hofmann  
 Computer-Chemie-Centrum des Instituts für Organische Chemie  
 der Universität Erlangen-Nürnberg  
 Nägelsbachstraße 25, D-91052 Erlangen  
 Telefax: Int. +9131/85-9132

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council, von der brasilianischen Regierung (CNPq) (V. C.) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg für Phosphorchemie) gefördert.

die neue Verbindung  $P_4C_6tBu_6H_2$  **8** mit einer Struktur ähnlich der von **7** isoliert und durch ihre  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren<sup>[12]</sup> charakterisiert<sup>[8, 13]</sup>. Von besonderem Interesse war eine Fraktion, die die farblose Verbindung **2** enthielt. Diese zeigte im Massenspektrum einen Molekülion-Peak bei  $m/e$  600 – ein Hinweis auf ein  $tBuCP$ -Hexamer. Das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **2** ist sehr einfach und besteht aus lediglich zwei Singulets der relativen Intensität 2:1. Die chemischen Verschiebungen sind charakteristisch für gesättigte  $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphoratome ( $\delta = 4.8$  ( $P^A$ ), 184 ( $P^B$ );  $H_3PO_4$  ext.). Das linienarme  $^1H$ -NMR-Spektrum (Singulets bei  $\delta = 1.64$  und 1.25 mit relativer Intensität 1:2) deutet stark auf eine hochsymmetrische Käfigstruktur hin.

$P_6C_6tBu_6$  **2**, dessen Struktur im Kristall anschließend durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[14]</sup> bestätigt wurde, liegt als laterenähnlicher Hexamer-„Käfig“ vor, der zwei CCP-Dreiringe enthält (Abb. 2). Es besteht eine enge strukturelle Beziehung

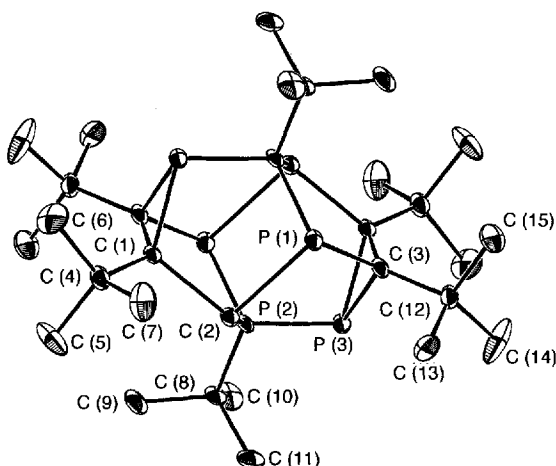


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(1)-P(2) 2.208(2), P(1)-C(2') 1.856(3), P(1)-C(3) 1.894(5), P(2)-C(1) 1.886(4), P(2)-C(2) 1.859(5), P(3)-C(1') 1.859(4), P(3)-C(2) 1.857(5), P(3)-C(3) 1.853(6), C(1)-C(3') 1.562(6), C(1)-C(4) 1.575(6), P(2)-P(1)-C(2) 99.3(2), P(2)-P(1)-C(3) 97.8(2), C(2')-P(1)-C(3) 102.1(2), P(1)-P(2)-C(1) 97.7(1), P(1)-P(2)-C(2) 99.0(1), C(1)-P(2)-C(2) 102.3(2), C(1')-P(3)-C(2) 104.7(2), C(1')-P(3)-C(3) 49.8(2), C(2)-P(3)-C(3) 104.9, P(2)-C(1)-P(3) 114.0(2), P(3)-C(1)-C(3') 64.9(2), P(3')-C(1)-C(4) 116.0(3), C(3)-C(1)-C(4) 131.6(4), P(1')-C(2)-P(2) 106.3(2), P(1')-C(2)-P(3) 108.9(2).

zwischen der  $C_{2h}$ -Symmetrie von **2** und der  $D_{3d}$ -Symmetrie des  $C_{12}H_{12}$ -Kohlenwasserstoffs  $p$ -[3<sup>2</sup>,5<sup>6</sup>]-Octahedran **1** (Abb. 3 links)<sup>[5]</sup>, ebenso wie zwischen **2** und der  $D_{3d}$ -Struktur, die kürzlich für das hypothetische  $P_{12}$ -Molekül **9** (Abb. 3 rechts) berechnet wurde<sup>[15]</sup>. Diese Ergebnisse stützen einmal mehr die Hypo-

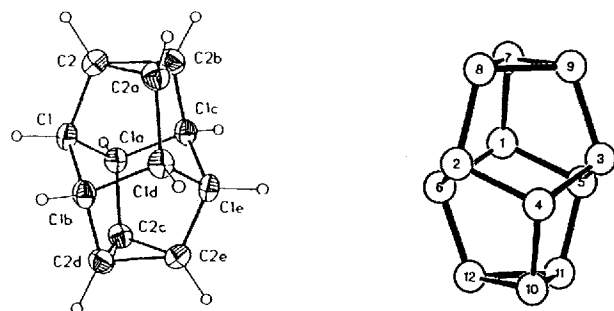


Abb. 3. Struktur von  $C_{12}H_{12}$  **1** im Kristall (links) [5] und vorgeschlagene Struktur von  $P_{12}$  **9** [15] (rechts).

thesen bezüglich der Ähnlichkeit im chemischen Verhalten von P- und CR-Einheiten sowohl in der Organischen als auch in der Organometallchemie<sup>[1-3]</sup>.

Mit dem Programm Gaussian 92<sup>[19]</sup> wurden ab-initio-Rechnungen an HCP-Oligomeren als Modelle für  $tBuCP$ -Oligomere durchgeführt. Die MP2(fu)/6-31G\*-Geometrie (fu = full, alle Elektronen korreliert) des Modellhexamers ist in guter Übereinstimmung mit der für **2** bestimmten Geometrie. In Abbildung 4

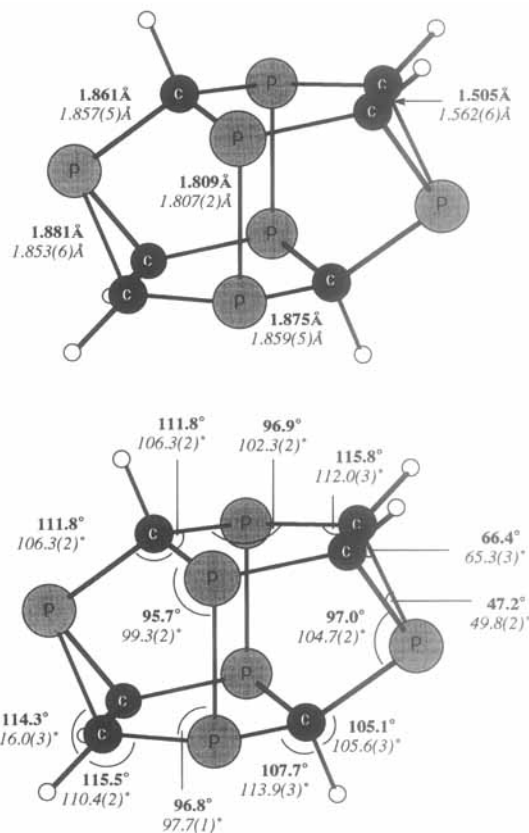


Abb. 4. Vergleich der berechneten (RMP2(fu)/6-31G\*-Niveau; halbfett) und der experimentell bestimmten Bindungslängen und -winkel (kursiv) von **2**.

sind experimentelle Bindungslängen und -winkel von  $P_6C_6tBu_6$  **2** den entsprechenden theoretischen Werten von  $P_6C_6H_6$  gegenübergestellt. Reaktionsenergien der Reaktionen  $HCP \rightarrow 1/n$  ( $HCP$ )<sub>n</sub> ( $n = 2-6$ ), berechnet auf mehreren theoretischen Niveaus, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Folgende Moleküle wurden dabei gewählt:  $n = 2$ , Diphosphatetrahedran<sup>[20]</sup>;  $n = 3$ , 1,2,3-Triphosphabenzol<sup>[21]</sup>;  $n = 4$ , Bishomoprisman<sup>[22]</sup>;  $n = 5$ , (HCP)<sub>5</sub>-Modellverbindung für **4**;  $n = 6$ , (HCP)<sub>6</sub>-Modellverbindung für **2**.

Die Energien sind auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus etwas verschieden, Trends sind aber offensichtlich: Zum Beispiel ist die Dimerisierung energetisch weit weniger begünstigt als die Bildung höherer Oligomere. Tetramere, die ja experimentell gut bekannt sind, sind nach den Rechnungen thermodynamisch weniger stabil als Trimere. Trotzdem sind Trimere bis jetzt ausschließlich stabilisiert als Liganden in Metallkomplexen bekannt<sup>[1-3, 18]</sup>. Möglicherweise werden freie Trimere schwerer gebildet und reagieren glatt zu höheren Oligomeren. Tetramere könnten durch Zusammenlagerung von zwei Dimeren entstehen, eine Trimer-Zwischenstufe muß dabei nicht durchlaufen werden. Bei den hier untersuchten Oligomerisierungen ( $n = 2-6$ ) nimmt die Sta-

Tabelle 1. Oligomerisierungsenergien pro HCP-Einheit für die Reaktionen  $\text{HCP} \rightarrow 1/n(\text{HCP})_n$  in  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

Rechenmethode	$\Delta H(0 \text{ K}) [\text{a}]$				
	2 [b]	3 [c]	4 [d]	5 [e]	6 [f]
MP2	-9.7	-29.4	-28.4	-31.1	-36.0
MP3	-11.4	-31.7	-30.6	-32.8	-37.4
MP4DQ	-10.1	-29.6	-29.2	-31.6	-36.1
MP4SDQ	-8.5	-28.2	-27.9	-30.3	-34.8
Becke3LYP	-13.6	-35.1	-31.1	-32.1	-35.9
Becke3LYP/6-311G**	-11.4	-31.7	-28.6	-29.6	-33.5
	$\Delta G(298 \text{ K}) [\text{g}]$				
Becke3LYP/6-311G**	-6.6	-24.9	-20.5	-20.7	-24.0

[a] Energien wurden aus Energierechnungen mit dem 6-31G\*\*-Basissatz und MP2(fu)/6-31G\*-Geometrien erhalten und sind auf skalierte Nullpunktsschwingungsenergien aus HF/6-31G\*-Rechnungen korrigiert. [b] Siehe Lit. [20]. [c] Siehe Lit. [21]. [d] Siehe Lit. [22]. [e] (HCP)<sub>5</sub>-Modell für **4**. [f] (HCP)<sub>6</sub>-Modell für **2**. [g] Enthalpie- und Entropiekorrekturen sind aus skalierten HF/6-31G\*-Frequenzen abgeleitet.

bilisierung einer HCP-Einheit durch Einbau in ein Oligomer mit steigendem  $n$  zu. Nur  $n = 3$  bildet eine Ausnahme, was auf eine außergewöhnliche Stabilität der Trimere hindeutet.

Genauso, wie die Pentamerstruktur **4** durch Ersetzen einer Ecke des tetrameren Kubus durch einen dreigliedrigen Ring aufgebaut werden kann, kann die Hexamerstruktur **2** von einem Kubus, in dem zwei gegenüberliegende Ecken durch Dreiringe ersetzt sind, abgeleitet werden. Das Substitutionsmuster des Pentamers **4** ist analog zu dem des Kubus; im Hexamer **2** ist es allerdings verschieden davon. Ein hypothetisches Hexamer mit einer Struktur wie **2**, aber analog substituiert zum bekannten Cuban und Pentamer, wird als etwas energieärmer berechnet ( $2.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  auf dem Becke3LYP/6-31G\*\*//MP2(fc)/6-31G\*-Niveau, siehe  $C_s$ -symmetrische Struktur in Tabelle 2). Für ein hexagonales Prisma ohne P-P- oder C-C-Bindung ( $D_{3d}$ -Symmetrie) wurde eine Destabilisierung von ca.  $58 \text{ kcal mol}^{-1}$  gegenüber dem  $C_{2h}$ -symmetrischen Modell für **2** gefunden.

Tabelle 2. Relative Energien für hypothetische Hexamere (HCP)<sub>6</sub> in  $\text{kcal mol}^{-1}$  [a].

Rechenmethode	Symmetrie		
	$C_{2h}$	$C_s$	$D_{3d}$
MP2(fc)/6-31G* [b]	0.0	-4.7	+71.5
Becke3LYP/6-31G**	0.0	-2.7	+58.2

[a] Berechnet für MP2(fc)/6-31G\*-Geometrien und auf Nullpunktsschwingungsenergien aus HF/6-31G\*-Rechnungen korrigiert. [b] fc = frozen core, nur Valenzelektronen korreliert.

Interessanterweise haben Ahlrichs et al.<sup>[15]</sup> anhand von Rechnungen vorgeschlagen,  $P_{12}$  (**9**) und  $P_{16}$ -Cluster könnten neue Phosphormodifikationen sein. Da jedoch beide Spezies gegenüber elementarem Phosphor ( $P_4$ -Tetraeder) thermodynamisch nicht begünstigt sind, müßten sie wahrscheinlich zusätzlich durch Komplexierung stabilisiert werden. Aufgrund der Bildung der hexameren Organophosphorverbindung **2** kann man jedoch erwarten, daß auch noch höhere  $t\text{BuCP}$ -Oligomere stabil sind. Weitere Untersuchungen an Verbindungen dieser Art, einschließlich „Käfigen“, die Phosphor und/oder Arsen sowie Kohlenstoff, aber auch Übergangsmetalle wie Cobalt und Rhodium enthalten, werden folgen.

## Experimentelles

10 mmol des Phosphaalkens  $(\text{Me}_3\text{Si})\text{P}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)t\text{Bu}$  [16, 17] wurden 12 h mit Natriummetall im Überschuß in 10 mL Dimethoxymethan (dme) gerührt. Man erhält dadurch eine rote Lösung, in der eine Mischung der Anionen  $\text{P}_3\text{C}_3t\text{Bu}_3^-$  und  $\text{P}_2\text{C}_3t\text{Bu}_3^-$  vorliegt. Die Lösung wurde auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt, eine Suspension von 0.75 g (2 mmol)  $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$  in 15 mL dme hinzugefügt und die Mischung 4 h gerührt, bevor sie auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, die Produktmischung mit Petrolether (60/80) extrahiert und konzentriert. Chromatographie (Silicagel/Petrolether) lieferte **4** (0.012 g), **7** (0.040 g) und **8** (0.057 g) (identifiziert anhand ihrer charakteristischen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren und einer Röntgenstrukturanalyse (**8**) [12]) sowie eine Fraktion (0.032 g), die **2** und eine bisher nicht identifizierte Verbindung mit vier Phosphoratomen (wie durch das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gezeigt) enthielt. Kristalle von **2** (ca. 2% Ausbeute), die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Abkühlen der Mischung aus **2** und **8** erhalten. Auch die massenspektrometrischen und die NMR-Untersuchungen wurden an diesen Kristallen durchgeführt.

Eingegangen am 13. Mai 1994 [Z 6931]

- [1] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327.
- [2] J. F. Nixon, *Chem. Ind. (London)* **1993**, 404.
- [3] M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191.
- [4] *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 58 ff.
- [5] C.-H. Lee, S. Liang, T. Haumann, R. Boere, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 559.
- [6] T. Wetzling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1013.
- [7] T. Wetzling, B. Geissler, R. Schneider, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 758.
- [8] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, C31.
- [9] P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, G. J. D. Sillett, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 353.
- [10] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, C17; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 472.
- [11] J. F. Nixon, G. J. D. Sillett, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 237.
- [12] **8**: MS: Molekülion:  $m/e$  540.  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 15.1 \text{ P}(3)$ ,  $92.7 \text{ P}(1)$ ,  $97.9 \text{ P}(2)$ ,  $321.8 \text{ P}(4)$ ;  $J(\text{P}(1)\text{P}(2)) = 30.5$ ;  $J(\text{P}(1)\text{P}(3)) = 273.5$ ;  $J(\text{P}(2)\text{P}(4)) = 126.0$ ;  $J(\text{P}(3)\text{P}(4)) = 7.6 \text{ Hz}$ . Die Struktur von **8** wurde auch durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt (V. Caliman, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, unveröffentlicht).
- [13] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1307; *ibid.* **1989**, 1046.
- [14] Kristalldaten von **2**:  $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{P}_6$ ,  $M = 600.6$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $a = 17.025(8)$ ,  $b = 12.496(3)$ ,  $c = 17.469(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 120.03(3)$ ,  $V = 3217.6 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.229 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit 204 Reflexen mit  $|F^2| > 2\sigma(F^2)$ , gemessen auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, zu  $R = 0.068$  ( $R' = 0.074$ ) verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [15] M. Häser, U. Schneider, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9551.
- [16] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *430*, 66.
- [17] G. Becker, H. Schmidt, G. Uhl, W. Uhl, M. Regitz, W. Rösch, U. J. Vogelbacher, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 243.
- [18] P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 463.
- [19] Gaussian 92/DFT, Revision R.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1993**.
- [20] Diphosphatetrahedran ist das stabilste Dimer: a) W. W. Schoeller, T. Busch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 635; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 617; b) M. T. Nguyen, L. Landuyt, L. G. Vanquickenborne, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2817.
- [21] 1,2,3-Triphosphabenzol erwies sich bei der Untersuchung von 25 (HCP)<sub>3</sub>-Trimern mit Benzol-, Dewar-Benzol-, Prisman-, Benzvalen- oder Biscyclopropenylstruktur als das stabilste Trimer (MP4/6-31+G\*\*//MP2(fu)/6-31G\*+0.89 ZPE(HF/6-31G\*)): M. Hofmann, unveröffentlicht.
- [22] Die Bishomoprismen-Struktur (1,2,4,6-Tetraphosphatetracyclo-[3.3.0.0<sup>(2,4)</sup>.0<sup>(3,6)</sup>]oct-7-en) ist die thermodynamisch stabilste eines Satzes von (HCP)<sub>4</sub>-Modellverbindungen für experimentell bekannte Phosphaalkin-Tetramere.
- [23] J. B. Foresman, A. E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1993**.