

ren Iodid-Donoren<sup>[16]</sup> ein hypervalentes Addukt bildet, gelingt dies bei **3** auch mit alternativen Iodidquellen<sup>[17]</sup>. Eine denkbare Ursache hierfür ist die bekannt höhere  $\sigma^*$ -Acidität von  $C_2I_2$  gegenüber der von 2-Iod-1-phenylacetylen **2**<sup>[18]</sup>, die bezüglich der Iodid-Koordination einen nivellierenden Einfluß ausüben könnte.

### Experimentelles

**4:** 0.15 mL (250 mg, 1.1 mmol) **2** werden in 20 mL  $CH_2Cl_2$  gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 315 mg (1.1 mmol) **1b** in 5 mL  $CH_2Cl_2$  versetzt. Nach 18 h Rühren wird das Addukt mit  $Et_2O$  gefällt, abfiltriert, zweimal mit je 10 mL  $Et_2O$  gewaschen und 8 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 520 mg (92%). Einkristalle von **4** wurden durch Umkristallisieren aus  $CH_2Cl_2/Et_2O$  erhalten. Korrekte C,H,N-Elementaranalyse;  $^1H$ -NMR (400 MHz;  $CDCl_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 3.21 (s, 18H,  $N(CH_3)_2$ ), 7.32 (m, 3H, CH), 7.41 (m, 2H, CH);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz;  $CDCl_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 11.9 (CI), 42.9 ( $N(CH_3)_2$ ), 92.9 (CCI), 117.9, 123.4, 128.1, 128.4, 132.0; IR (KBr):  $\tilde{\nu}[cm^{-1}]$  = 3050 (w), 1545 (ss), 1205 (m), 1070 (m), 1050 (m), 1010 (s), 790 (w), 770 (m), 760 (m), 750 (m), 700 (w), 680 (m); Raman:  $\tilde{\nu}[cm^{-1}]$  = 3037(w), 2919 (m), 2804 (w), 2147 (s), 2071 (w), 1590 (s), 1210 (s), 1179 (w), 995 (m), 802 (w), 563 (m), 526 (w), 331 (w), 214 (s), 132 (s); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 228 (100) [ $C_8H_5I^+$ ], 127 (8) [ $I^+$ ], 101 (30) [ $C_8H_5^+$ ].

**5:** 1.23 g (4.44 mmol) **3** werden in 20 mL  $CH_2Cl_2$  gelöst. Anschließend tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.31 g (4.44 mmol) **1b** in 10 mL  $CH_2Cl_2$  gelöst zu. Nach beendeter Zugabe fällt das Produkt in Form weißer Nadeln aus. Man läßt noch 5 h rühren, filtriert ab, wäscht zweimal mit je 10 mL  $CH_2Cl_2$  und trocknet das Produkt 8 h im Vakuum. Ausbeute: 2.32 g (91.4%). Einkristalle werden durch 24stündiges Aufbewahren des Filtrats bei -20 °C erhalten. Korrekte C,H,N-Elementaranalyse; IR (Nujol):  $\tilde{\nu}[cm^{-1}]$  = 1550 (ss), 1220 (ss), 1050 (m), 1020 (s), 785 (s), 720 (w), 630 (s); Raman:  $\tilde{\nu}[cm^{-1}]$  = 2078 (m), 1987 (w), 1406 (w), 1287 (w), 1228 (w), 1028 (w), 787 (w), 634 (m), 607 (w), 543 (w), 316 (m), 168 (ss); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 278 (100) [ $C_{12}H_{11}I^+$ ], 254 (85) [ $I^+$ ], 127 (65) [ $I^+$ ].

Eingegangen am 20. Juli 1994 [Z 7148]

**Stichworte:** Addukte · Cyclopropenylumverbindungen · Festkörperstrukturen · Halogenverbindungen

ten wurden auf einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer bei 200 K mit  $MoK_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS (VMS)) gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome hingegen isotrop in festgehaltenen, idealisierten Positionen (Reitermodell) [4 b].

[13] In Strukturanalogie zur Bindungssituation im  $I_5^-$ -Ion [14].

[14] R. J. Hach, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 4321–4324.

[15] R. Weiß, M. Reching, F. Hampel, *Z. Kristallogr.*, im Druck.

[16] Als weitere Iodidquellen wurden Tetrabutylammonium-iodid und Hexamethylguanidinium-iodid eingesetzt.

[17] Dabei bildeten sich 1:1-Addukte bisher ungeklärter Struktur.

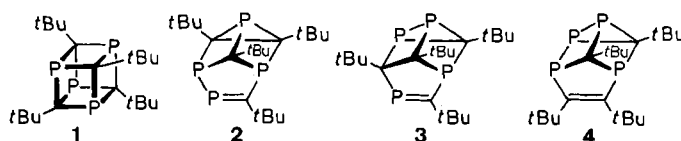
[18] C. Laurence, M. Queignec-Cabanetos, T. Dziembowska, R. Queignec, B. Wojtkowiak, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2567–2573.

## Tetraphosphatricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octadiene, neue Phosphaalkin-Cyclotetramere; intermediäres Auftreten von $\lambda^3\sigma^2$ -Diphospheten\*\*

Bernhard Geißler, Stefan Barth, Uwe Bergsträßer, Michael Slany, Julie Durkin, Peter B. Hitchcock, Matthias Hofmann, Paul Binger\*, John F. Nixon\*, Paul von Ragué Schleyer\* und Manfred Regitz\*

Professor Rolf Huisgen zum 75. Geburtstag gewidmet

In der Cyclooligomerchemie der Alkine wird den Cyclotetrameren besondere Aufmerksamkeit entgegengebracht; so ist es auch in der Reihe der Phosphaalkine ( $RC\equiv P$ ). Nach der thermischen Cyclotetramerisierung von  $tBuC\equiv P$ , die wenig selektiv zum Tetraphosphacuban **1** führt<sup>[1]</sup>, ermöglichte eine gezielte, ergiebige Synthese<sup>[2]</sup> umfassende Reaktivitätsstudien an diesem Pentacyclus<sup>[3, 4]</sup>.



Durch stufenweisen Aufbau sind schließlich die polycyclischen Isomere **2** und **3** mit einer Phosphaalkeneinheit zugänglich

[\*] Prof. Dr. M. Regitz, Dr. B. Geißler, Dr. S. Barth, Dr. U. Bergsträßer, Dr. M. Slany

Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern  
Telefax: Int. + 631/205-3921

Prof. Dr. P. Binger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr  
Telefax: Int. + 208/1306-2980

Prof. Dr. J. F. Nixon, J. Durkin, Dr. P. B. Hitchcock  
School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex  
GB-Brighton BN1 9QJ (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 273/677196

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

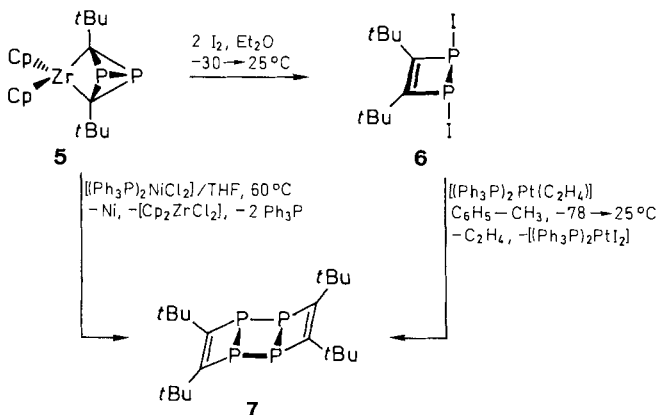
[\*\*] Phosphorverbindungen, 91. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg „Phosphor als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Landesregierung von Rheinland-Pfalz gefördert. – 90. Mitteilung: K. K. Laali, B. Geißler, O. Wagner, J. Hoffmann, R. Armbrust, W. Eisefeld, M. Regitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9407–9408.

- [1] a) R. Weiß, T. Brenner, F. Hampel, A. Wolski, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 481–483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, Nr. 4; b) M. Reching, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, geplant für 1995.
- [2] Starke  $n \rightarrow \sigma^*$ -Kontakte zwischen Iodid und  $C_{sp}$ -gebundenem Iod wurden von uns bei der Erklärung des Reaktionsverhaltens und der außergewöhnlichen Schwerlöslichkeit von *cyclo*- $C_3I_4$  postuliert [3].
- [3] a) R. Weiß, H. Wolf, U. Schubert, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6142–6147; b) A. E. Reed, F. Weinhold, R. Weiß, J. Macheleid, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 2688–2694; c) R. Weiß, G.-E. Miess, A. Haller, W. Reinhardt, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 102–103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 103–104.
- [4] a) Kristallstrukturanalyse von **4** ( $C_{17}H_{23}I_2N_2$ );  $M = 523.18$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbam$ ,  $a = 16.925(1)$ ,  $b = 18.254(1)$ ,  $c = 6.6976(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2069.2(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.679 \text{ Mg m}^{-3}$ , 9084 gesammelte ( $3.0^\circ < 2\theta < 26.0^\circ$ ), 2222 unabhängige und 1491 beobachtete Reflexe [ $R^2 > 2\sigma(F)^2$ ], 139 verfeinerte Parameter,  $R = 0.0288$ ,  $wR = 0.0719$ ; alle Daten wurden auf einem Hubert-Vierkreis-Diffraktometer bei 291 K mit  $MoK_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.70993 \text{ \AA}$ ) gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS86/SHELXL93) gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome hingegen isotrop. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58743 angefordert werden.
- [5] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**, S. 1035.
- [6] R. Weiß, M. Reching, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] H.-G. Löhr, A. Engel, H.-P. Josel, F. Vögtle, W. Schuh, H. Puff, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1621–1627.
- [8] R. Weiß, M. Reching, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 901–903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 893–895.
- [9] J. Sheridan, W. Gordy, *Phys. Rev.* **1952**, 20, 735.
- [10] A. I. Kitaigorodski, *Molekülkristalle*, Akademie-Verlag, Berlin, **1979**.
- [11] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.–100. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1985**, S. 702.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **5** ( $C_{12}H_{14}Cl_2I_2N_2$ );  $M = 655.9$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 7.231(2)$ ,  $b = 22.916(8)$ ,  $c = 12.497(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 89.98(3)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2070.8(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.104 \text{ Mg m}^{-3}$ , 4767 gesammelte ( $3.0^\circ < 2\theta < 55.0^\circ$ ), 2442 unabhängige und 1970 beobachtete Reflexe [ $F > 4.0\sigma(F)$ ], 92 verfeinerte Parameter,  $R = 0.0427$ ,  $wR = 0.0575$ ; alle Da-

lich geworden<sup>[5]</sup>; beim Erhitzen gehen beide quantitativ – offenbar aus thermodynamischen Gründen – in das Cyclotetramer **4** über<sup>[6, 7]</sup>, das nur noch  $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphor enthält.

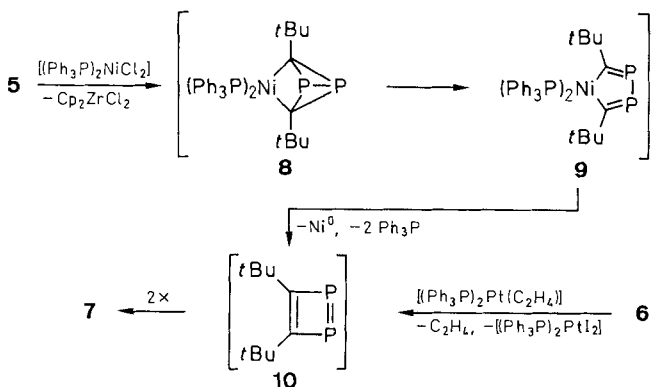
Wir synthetisierten nun die neuartigen, isomeren Tetraphosphatricyclooctadiene **7** und **13** und berichten über Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen an  $\text{HC}\equiv\text{P}$ -Cyclooligomeren.

Behandelt man die tricyclische Zirkoniumverbindung **5**<sup>[2, 8]</sup> mit  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2]$ , so bildet sich unter Entfernung des  $\text{Cp}_2\text{Zr}$ -Fragmentes und Dimerisierung das Phosphaalkin-Cyclotetramer **7** in 70proz. Ausbeute.



Wenn man das aus **5** und Iod gut zugängliche und strukturell abgesicherte Dihydrodiphosphet **6**<sup>[9]</sup> mit  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  umsetzt, erhält man unter Iodeliminierung und erneuter Dimerisierung das gleiche Produkt **7** (95%). Phosphaalkin-Cyclotetramere dieses Strukturtyps waren bisher nicht bekannt.

Die Vorstellung liegt nahe, daß der Tricyclus **7** auch im mechanistischen Sinn ein Dimer des 1,2-Diphosphets **10**<sup>[10]</sup> ist. Die Enthalogenierung **6** → **10** ist unmittelbar einzusehen, aber auch die Bildung von **10** aus **5** ist plausibel erklärbar. Nimmt man zunächst den Austausch des  $\text{Cp}_2\text{Zr}$ -Fragmentes von **5** durch den  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}$ -Rest zu **8**<sup>[11]</sup> an, so könnte die Isomerisierung von **8** zum Diphosphanickelacyclopentadien **9** folgen. Eliminierung des  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}$ -Bruchstücks, das unter diesen Bedingungen (60 °C) in Nickel und Triphenylphosphan zerfällt, die beide isoliert wurden, führt schließlich zur Bildung von **10**. Grundsätzlich sind solche CC-Verknüpfungen in der organischen Synthesechemie bekannt<sup>[12]</sup>.



Zusammensetzung und massenspektrometrisch bestimmte Molmasse von **7** (siehe Tabelle 1) zeigen dessen Cyclotetramercharakter an. Die NMR-Resonanzen der Phosphoratome ( $\delta = -23.4$ ), der Gerüstkohlenstoffatome mit  $\text{sp}^2$ -Charakter

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Tetraphosphatricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]-octadiene **7** und **13** [a].

**7**: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.44$  (s, 36 H, *t*Bu); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 31.6$  (pseudo-t, <sup>3</sup>J(P,C) = 2.7 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 39.6 (pseudo-t, <sup>2</sup>J(P,C) = 2.3 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 172.4 (m, Gerüst-C); <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = -23.4$  (s); MS (70 eV): *m/z* = 400 (*M*<sup>+</sup>, 26%), 262 (*M*<sup>+</sup> – *t*BuCC*t*Bu, 41%), 231 (*M*<sup>+</sup> – *t*BuCC*t*Bu, –P, 100%), 200 (*M*<sup>+</sup>/2, 1%), 169 (*t*BuCC*t*BuP, 93%)

**13**: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.27, 1.52$  (jeweils s, jeweils 18 H, *t*Bu); <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = 44.5$  (pseudo-t, <sup>2</sup>J(P,P) = 29.1 Hz,  $\lambda^3\sigma^3$ -P), 398.2 (pseudo-t, <sup>2</sup>J(P,P) = 29.1 Hz,  $\lambda^3\sigma^2$ -P); MS (70 eV): *m/z* = 400 (*M*<sup>+</sup>, 45%), 262 (*M*<sup>+</sup> – *t*BuCC*t*Bu, 75%), 169 (*t*BuCC*t*BuP, 80%), 85 (*t*BuCP-CH<sub>3</sub>, 100%), 69 (*t*BuC, 100%), 57 (*t*Bu, 90%)

[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 CDCl<sub>3</sub>; **7**: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; **13**: CDCl<sub>3</sub>, MS: Finnigan MAT 90.

( $\delta = 172.4$ ) und auch die der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome der *t*Bu-Gruppen (siehe Tabelle 1) deuten auf eine hohe Symmetrie des Cyclotetramers hin.

Die Kristallstrukturanalyse von **7**<sup>[13, 14]</sup> schließlich bestätigt die tricyclische Struktur mit *anti*-Anordnung zweier Olefineinheiten um ein zentrales Cyclotetraphosphan-Inkrement. Das Inversionszentrum von **7** gibt sich an paarweise gleichen Bindungslängen und -winkeln zu erkennen (Abb. 1).

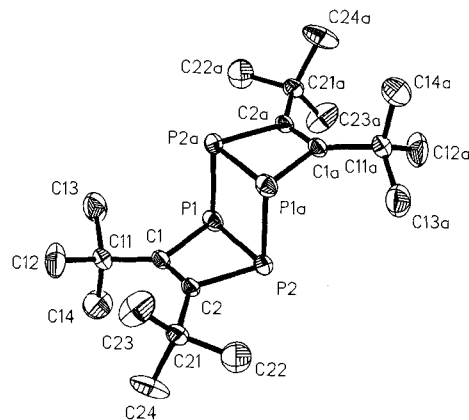


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall (thermische Ellipsoide). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel siehe Tabelle 2.

Die vier P-Atome von **7** liegen in einer Ebene und bilden ein Rechteck mit den Kantenlängen 2.219 (ber. 2.283) und 2.236 (ber. 2.245) Å; die Innenwinkel liegen mit 89.9 (ber. 90.0) und 90.1 (ber. 90.0)° im Idealbereich (siehe Tabelle 2). Im bereits bekannten *trans*-1,2,4,5-Tetraphosphatricyclo[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]hexansystem<sup>[15]</sup>, das ebenfalls eine planare P<sub>4</sub>-Einheit enthält, findet man ähnliche Strukturparameter. Monocyclische Tetraphosphane zeigen vergleichbare PP-Abstände; die P<sub>4</sub>-Einheit ist aber im allgemeinen gefaltet<sup>[16]</sup>. Die Atome der Dihydrodiphospheteinheiten C1, C2, P1, P2 bzw. C1a, C2a, P1a, P2a liegen gleichfalls – trapezartig angeordnet – in einer Ebene. Der Faltungswinkel längs der P1-P2- oder P1a-P2a-Achse beträgt 97.9 (ber. 96.5)°.

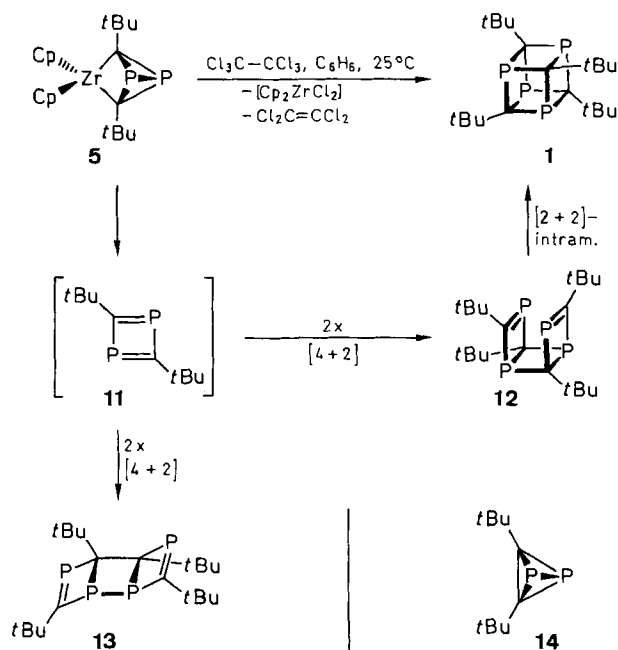
Wie eingangs erwähnt, geht eine ergiebige Synthese des Tetraphosphacubans **1** von der Zirkoniumverbindung **5** aus<sup>[21]</sup>; vermutlich sind das 1,3-Diphosphet **11** sowie der Tricyclus **12** Zwischenstufen bei der Ablösung des  $\text{Cp}_2\text{Zr}$ -Fragmentes mit dem ungewöhnlichen Chlorierungsreagens Hexachlorethan<sup>[2]</sup>. Wir konnten jetzt erstmals die Bildung eines neuen Cyclotetramers von *t*BuC≡P bei der gleichen Reaktion nachweisen, dem die Struktur **13** zukommt.

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **7** und **13** im Vergleich mit den berechneten Werten für die HCP-Cyclotetramere **7a** bzw. **13a** (siehe Abb. 3).

	<b>7</b> [a]	<b>7a</b> [b]		<b>13</b> [c]	<b>13a</b> [d]
P1-P2 [e]	2.219(1)	2.283	P1-P1a [f]	2.228(1)	2.284
P1-C1	1.837(3)	1.832	P1-C1	1.911(2)	1.904
P2-C2	1.834(2)	1.832	P1-C2	1.807(2)	1.809
C1-C2	1.348(5)	1.352	P2-C1	1.909(2)	1.875
P1-P2a	2.236(1)	2.245	P2-C2	1.672(2)	1.698
			C1-C1a	1.586(4)	1.539
P1-C1-C2	103.7(2)	104.7	P1a-P1-C1	79.41(5)	78.4
C1-C2-P2	103.7(2)	104.7	P1a-P1-C2	95.76(6)	95.8
C2-P2-P1	76.4(1)	75.3	C1-P1-C2	83.37(8)	80.3
P2-P1-C1	76.2(1)	75.3	C1-P2-C2	87.13(9)	84.1
C2-P2-P1a	97.3(1)	96.3	P1-C1-P2	88.96(8)	92.7
C1-P1-P2a	97.6(1)	96.3	P1-C1-C1a	98.36(6)	100.7
P1-P2-P1a	89.9(1)	90.0	P2-C1-C1a	114.2(2)	112.5
P2-P1-P2a	90.1(1)	90.0	P1-C2-P2	100.5(1)	102.4

[a] Kristallstrukturanalyse,  $C_1$ . [b] //MP2(fu)/6-31G\*,  $C_{2h}$ . [c] Kristallstrukturanalyse,  $C_2$ . [d] //RMP2(fu)/6-31G\*,  $C_2$ . [e] Zur Numerierung siehe Abbildung 1. [f] Zur Numerierung siehe Abbildung 2.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **13** treten zwei pseudo-Triplets eines  $\text{A}_2\text{X}_2$ -Spinsystems auf ( $\delta = 44.5$  und  $398.2$ ,  $^2J(\text{P,P}) = 29.1$  Hz), die  $\lambda^3\sigma^3$ - bzw.  $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor anzeigen. Anders als beim Cyclotetramer **7** weist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **13**



zwei *t*Bu-Signale (jeweils 18 H) auf. Das Massenspektrum schließlich belegt die Cyclotetramer-Struktur (siehe Tabelle 1).

Auch dieses Cyclotetramer hat tricyclische Struktur. An die zentrale 1,2-Diphosphetaneinheit sind noch zwei Phosphaalken-Inkrement mit *anti*-Anordnung gebunden, wie die Kristallstrukturanalyse<sup>[14, 17]</sup> belegt. Die zweizählige Drehachse in **13** äußert sich in gleichen Bindungslängen und -winkeln der *trans*-ständigen Dihydrodiphosphetringe (Abb. 2).

Die Bindungslänge C2-P2 liegt mit 1.672 (ber. 1.698) Å im Erwartungsbereich von Phosphaalkenen<sup>[18]</sup>. Auch die Bindungslängen der Diphosphetaneinheit (siehe Tabelle 2) stehen in sehr gutem Einklang mit den Strukturparametern monocyclischer 1,2-Diphosphetane<sup>[19, 20]</sup>. Die Erklärung liegt auf der

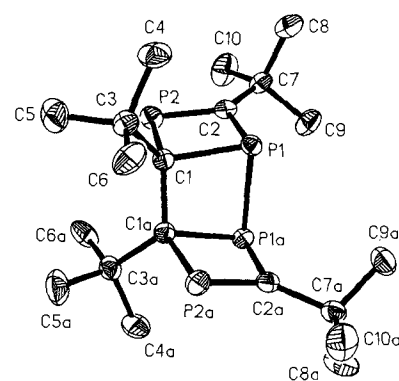


Abb. 2. Struktur von **13** im Kristall (thermische Ellipsoide). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel siehe Tabelle 2.

Hand, daß **13** durch Kopf-Kopf-Dimerisierung aus **11** hervorgegangen ist, während der Kopf-Schwanz-Prozeß (**11** → **12**) letztlich zum Tetraphosphacuban **1** führt.

Modellrechnungen ergaben allerdings, daß das postulierte Intermediat **12a** um 9.1 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als **1a** ist (siehe Abb. 3). Für **12a** ist die *cis*-Konfiguration um 0.9 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als die *trans*-Anordnung. Auch für **13a** ist *cis* günstiger

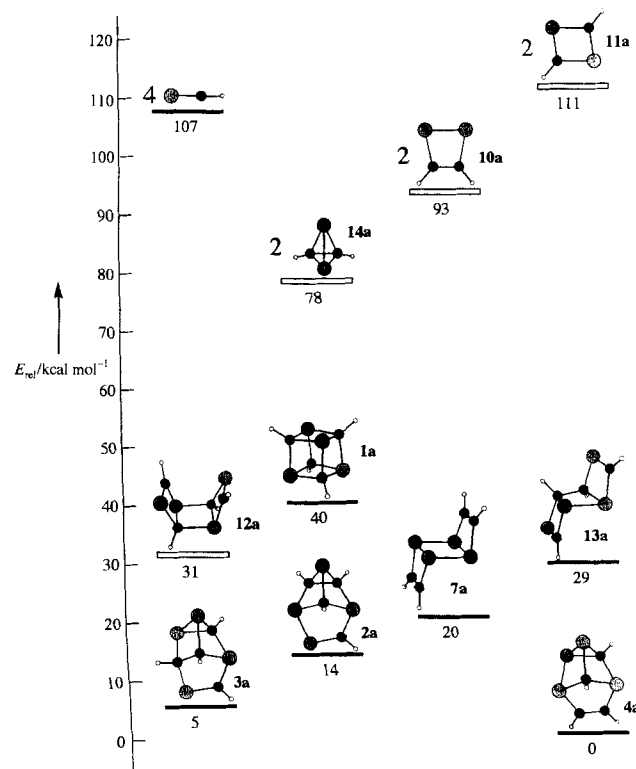


Abb. 3. Relative Energien für einige HCP-Cyclooligomere [23]. Wasserstoff ist durch kleine weiße, Kohlenstoff durch mittelgroße schwarze und Phosphor durch große graue Kugeln dargestellt. Schwarze Balken repräsentieren Strukturen, von denen C-Alkyllderivate experimentell bekannt sind, während weiße Balken postulierte Zwischenstufen anzeigen. Es sind nur ganzzahlige Werte angegeben.

(um 1.4 kcal mol<sup>-1</sup>), doch wird die Bildung von *cis*-**13** wahrscheinlich durch stärkere sterische Wechselwirkungen verhindert. Bei **7** wird jedoch schon für das Modell **7a** eine *trans*-Anordnung bevorzugt ( $E_{\text{rel}} = -3.6$  kcal mol<sup>-1</sup> relativ zu *cis*). Daß die Dimerisierung **11** → **12** dominiert (Produktverhältnis **1** (via **12**):**13** ≈ 70:1), mag kinetische Gründe haben; die beiden un-

substituierten Tricyclen **7a** und **13a** liegen jedenfalls energetisch günstiger als das Cuban **1a** (siehe Abb. 3).

Nachdem es gelungen war, **5** mit dem *P*-koordinierten Fe(CO)<sub>4</sub>-Fragment durch Cp<sub>2</sub>Zr-Ablösung mit Hexachlor-ethan in den η<sup>4</sup>-gebundenen Fe(CO)<sub>3</sub>-Komplex von **11** umzuwandeln<sup>[2]</sup>, geben wir hiermit einen weiteren, überzeugenden Hinweis auf das intermediäre Auftreten dieses 1,3-Diphosphets bei der Bildung des Tetraphosphacubans **1** aus dem Dimerkomplex **5**. In diesem Zusammenhang sollte auch erwähnt werden, daß das ursprünglich von uns vorgeschlagene Auftreten von Diphosphattetrahedran **14** zwischen Edukt **5** und Intermediat **11** unwahrscheinlich ist: Das unsubstituierte 1,3-Diphosphet **11a** ist energetisch wesentlich ungünstiger als das isomere Tetrahedran (siehe Abb. 3), was eine Isomerisierung von primär entstandenem Diphosphattetrahedran zum 1,3-Diphosphet unwahrscheinlich macht<sup>[10, 21, 22]</sup>.

Für **2a** und **3a** werden Energien von 13.9 bzw. 5.0 kcal mol<sup>-1</sup> relativ zu **4a** berechnet, was im Einklang mit den beobachteten thermischen Isomerisierungen **2** → **4** bzw. **3** → **4**<sup>[6, 7]</sup> steht. Das Cuban **1a** ist das ungünstigste der hier untersuchten Tetramere (vgl. Abb. 3).

Die Reaktionsenergien für **2 10a** → **7a** und **2 11a** → **13a** betragen –72.8 bzw. –82.0 kcal mol<sup>-1</sup>. Sie sind damit wesentlich größer als die Energie der Dimerisierung von HCP zu **10a** und **11a**.

### Experimentelles

**7 aus 5:** Zur Suspension von Bis(triphenylphosphan)nickel-dichlorid (1.27 g, 1.95 mmol) in Tetrahydrofuran (50 mL) gibt man die Zirkoniumverbindung **5** (0.82 g, 1.95 mmol) [2, 8], erwärmt 4 h auf 60 °C und entfernt das Lösungsmittel bei 30 °C/10<sup>-3</sup> mbar. Man nimmt den Rückstand in *n*-Pentan (50 mL) auf und filtriert elementares Nickel und Zirconocendichlorid über eine Fritte ab, die mit einer 3 cm dicken Schicht Kieselgel gefüllt ist. Erneutes Eindampfen liefert **7**, das noch mit Triphenylphosphan verunreinigt ist; dieses wird bei 70 °C/10<sup>-3</sup> mbar heraussublimiert (<sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle). Ausbeute: 0.27 g (70%) farblose Kristalle; Schmp. 240 °C (aus Ether bei –78 °C).

**7 aus 6:** Die Lösung des Dihydrodiphosphets **6** (0.91 g, 2.0 mmol) [9] in Toluol (15 mL) wird bei –78 °C unter Rühren mit 1.51 g (2.02 mmol) η<sup>2</sup>-Ethen-bis(triphenylphosphan)platin(0) versetzt. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird der unlösliche Rückstand über Celite abfiltriert und die Lösung bei 30 °C/10<sup>-3</sup> mbar eingedampft. Nach Aufnehmen des Rückstandes in *n*-Pentan wird erneut über Celite filtriert, eingedampft und wie oben gereinigt. Ausbeute: 0.38 g (95%) farblose Kristalle, die mit dem aus **5** erhaltenen Produkt übereinstimmen (NMR-Vergleich).

**13 aus 5:** Die Lösung von **5** (1.4 g, 3.3 mmol) in Benzol (10 mL) wird mit Hexachlor-ethan (0.79 g, 3.3 mmol) versetzt und nach 5 d Rühren bei Raumtemperatur bei 25 °C/10<sup>-3</sup> mbar eingedampft. Der gelborange Rückstand wird mehrmals mit Petrolether (60–80 °C) behandelt; die vereinigten Extrakte werden bis auf ca. 5 mL im Vakuum eingedampft und zur Kristallisation bei +5 °C belassen. Nach Absaugen kann **13** als 2–3 mm lange, orangefarbene Stäbchen durch Aussortieren von Hand von Tetraphosphacuban **1** [2] abgetrennt werden. Ausbeute: 18 mg (1%); Schmp. 135–136 °C.

Eingegangen am 10. September 1994 [Z 7303]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Cyclotetramere · Diphosphet-Derivate · Phosphaalkine · Phosphorheterocyclen

- [8] P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 798–799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 764–765.
- [9] P. Binger, T. Wettling, 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.
- [10] Aus dem Energieprofil der Cyclodimerisierung von HC≡P geht hervor, daß die Kopf-Kopf-Verknüpfung zu 1,2-Diphosphet günstiger als der Kopf-Schwanz-Prozeß ist: M. T. Nguyen, L. Landuyt, L. G. Vanquickenborne, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2817–2821.
- [11] Siehe beispielsweise den analogen Austausch gegen RP, RB oder R<sub>2</sub>Ge in Lit. [9].
- [12] J. P. Collman, L. S. Hegedus, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1980**; H. Alper in *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis* (Hrsg.: H. H. Wasserman), Academic Press, New York, **1978**.
- [13] 7: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, λ = 0.71073 Å mit Graphitmonochromator; C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>P<sub>4</sub>, M = 400.4 g mol<sup>-1</sup>, triklin, Raumgruppe Pī (Int. Tab. Nr. 2), a = 6.174(2), b = 9.453(5), c = 11.001(4) Å, α = 66.92(2), β = 87.06(2), γ = 79.57(2)°; Z = 1; V = 579.7(4) Å<sup>3</sup>; ρ<sub>ber.</sub> = 1.147 g cm<sup>-3</sup>; μ = 3.26 cm<sup>-1</sup>; F(000) = 216. Es wurden 1945 unabhängige Reflexe gemessen, von denen 1803 mit I ≥ 3σ(I) in der Strukturverfeinerung berücksichtigt wurden. Anzahl der Parameter 127. Das endgültige Strukturmodell konvergierte bei R = 0.0593 und R<sub>w</sub> = Σ(wΔ<sup>2</sup>F/wF<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup> = 0.0689. Die abschließende Differenzfourieranalyse zeigte ein Maximum von 0.45 e Å<sup>-3</sup> und ein Minimum von –0.46 e Å<sup>-3</sup>. Das Molekül liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum.
- [14] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58099 angefordert werden.
- [15] E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 103–105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 90–91; ein weiteres tricyclisches Polyphosphan mit zentraler P<sub>4</sub>-Einheit: E. Niecke, O. Altmeyer, H. Nieger, F. Knoll, *ibid.* **1987**, 99, 1299–1300 bzw. **1987**, 26, 1256–1257.
- [16] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1623–1667.
- [17] 13: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; CuK<sub>α</sub>-Strahlung, λ = 1.5418 Å und Graphitmonochromator; C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>P<sub>4</sub>, M = 400.4 g mol<sup>-1</sup>, monoklin; Raumgruppe C/2c (Int. Tab. Nr. 15); a = 17.561(9), b = 17.115(7), c = 7.747(2) Å, β = 95.54(3)°; Z = 4; V = 2317.6 Å<sup>3</sup>; ρ<sub>ber.</sub> = 1.15 g cm<sup>-3</sup>; μ = 30.4 cm<sup>-1</sup>; F(000) = 864. Es wurden 2469 unabhängige Reflexe gemessen, von denen 2125 mit F<sup>2</sup> > 2σ(F<sup>2</sup>) in der Strukturverfeinerung berücksichtigt wurden. Anzahl der Parameter 181. Das endgültige Strukturmodell konvergierte bei R = 0.039 und R<sub>w</sub> = Σ(wΔ<sup>2</sup>F/wF<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup> = 0.051. Die abschließende Differenzfourieranalyse zeigt ein Maximum von 0.27 e Å<sup>-3</sup> und ein Minimum von –0.59 e Å<sup>-3</sup>. Das Molekül liegt auf einer kristallographisch zweizähligen Achse.
- [18] R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 160.
- [19] R. Appel, F. Koch, H. Kunz, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 3151–3159.
- [20] G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1983**, 14, 267–283.
- [21] W. W. Schoeller, T. Busch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 635–637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 617–619.
- [22] Auf dem hier verwendeten Niveau ist Diphosphattetrahedran **14a** 16.2 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als 1,3-Diphosphet **13a**. Für die C,C-Dimethylverbindungen ergibt sich eine Energiedifferenz von 15.6 kcal mol<sup>-1</sup>.
- [23] Die Strukturen wurden mit HF/6-31G\* voroptimiert; die Natur der stationären Punkte wurde durch analytische Frequenzrechnungen bestimmt. Geometrien wurden auf MP2(fu)/6-31G\* nachoptimiert und relative Energien aus MP4sdtdq/6-31G\*\*-Energierrechnungen abgeleitet. Die Ergebnisse beziehen sich also auf MP4sdtdq/6-31G\*\*//MP2(fu)/6-31G\* + 0.89 ZPE(HF/6-31G\*). Alle Rechnungen wurden mit dem Gaussian-92-Programmpaket durchgeführt: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Comperts, 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 92, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992*. Zur Erklärung der Methoden siehe z.B. a) J. B. Foresman, A. E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1993**; b) W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.

- [1] T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1035–1037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1013–1014.
- [2] T. Wettling, B. Geißler, R. Schneider, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 761–762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 758–759.
- [3] M. Birkel, J. Schulz, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 870–873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 879–882.
- [4] K. K. Laali, M. Regitz, M. Birkel, P. J. Stang, C. M. Critell, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4105–4109.
- [5] B. Breit, U. Bergsträßer, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1043–1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1055–1058.
- [6] M. Regitz, T. Wettling, B. Breit, M. Birkel, B. Geißler, U. Bergsträßer, S. Barth, P. Binger, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, 76, 261–264.
- [7] M. Regitz in *Organic Synthesis via Organometallics* (Hrsg.: D. Enders, H.-J. Gais, W. Keim), Vieweg, Braunschweig, **1993**, S. 93–113.