

ren Iodid-Donoren^[16] ein hypervalentes Addukt bildet, gelingt dies bei **3** auch mit alternativen Iodidquellen^[17]. Eine denkbare Ursache hierfür ist die bekannt höhere σ^* -Acidität von C_2I_2 gegenüber der von 2-Iod-1-phenylacetylen **2**^[18], 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): δ = 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): δ = 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) [$C_8H_8I^+$], 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 röhren, 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) [$C_2I_2^+$], 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 $Mo_K\alpha$ -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) [4b].

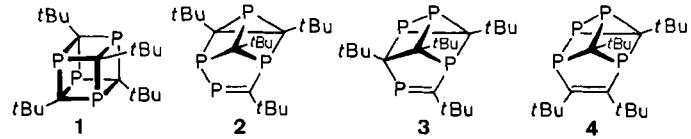
- [13] In Struktur analogie zur Bindungssituation im I_5^- -Ion [14].
- [14] R. J. Hach, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4321–4324.
- [15] R. Weiß, M. Rechinger, F. Hampel, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [16] Als weitere Iodidquellen wurden Tetrabutylammonium-iodid und Hexamethylguanidinium-iodid 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^{2,5}]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 Raguer 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^[1], ermöglichte eine gezielte, ergiebige Synthese^[2] umfassende Reaktivitätsstudien an diesem Pentacyclus^[3, 4].



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
Nägelsbachstraße 25, D-91052 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-9132

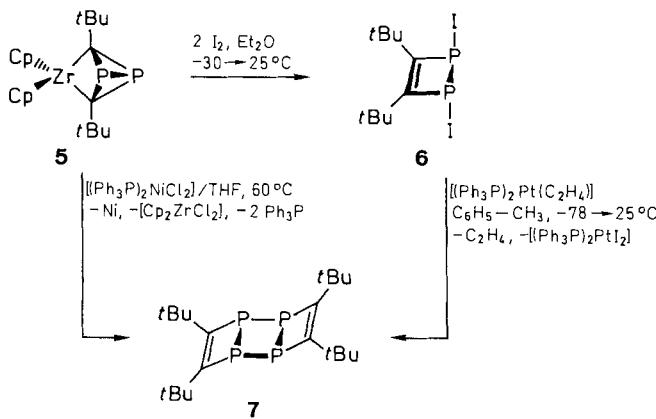
[**] Phosphorverbindungen, 91. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg „Phosphor als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Landesregierung von Rheinland-Pfalz gefördert. – 90. Mitteilung: K. K. Laali, B. Geißler, O. Wagner, J. Hoffmann, R. Armbrust, W. Eisfeld, 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. Rechinger, 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-C₃I₂* 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** ($C_{12}H_{18}Cl_2N_3$); $M = 523.18$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbam$, $a = 16.925(1)$, $b = 18.254(1)$, $c = 6.6976(8) \text{ \AA}$, α , β , $\gamma = 90^\circ$, $V = 2069.2(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.679 \text{ Mg m}^{-3}$, 9084 gesammelte ($3.0^\circ < 2\theta < 26.0^\circ$), 2222 unabhängige und 1491 beobachtete Reflexe [$F^2 > 2\sigma(F^2)$], 139 verfeinerte Parameter, $R = 0.0288$, $wR = 0.0719$); alle Daten wurden auf einem Hubert-Vierkreis-Diffraktometer bei 291 K mit $Mo_K\alpha$ -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 in festgehaltenen, idealisierten Positionen (Reitermodell) [4b].
- [5] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1988, S. 1035.
- [6] R. Weiß, M. Rechinger, 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. Rechinger, 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. Kitagorodski, *Molekülkristalle*, Akademie-Verlag, Berlin, 1979.
- [11] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.–100. Aufl., de Gruyter, Berlin, 1985, S. 702.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **5** ($C_{12}H_{18}Cl_2I_3N_3$); $M = 655.9$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 7.231(2)$, $b = 22.916(8)$, $c = 12.497(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.8(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2070.8(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.104 \text{ Mg m}^{-3}$, 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^[5]; beim Erhitzen gehen beide quantitativ – offenbar aus thermodynamischen Gründen – in das Cyclotetramer **4** über^[6, 7], das nur noch $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphor enthält.

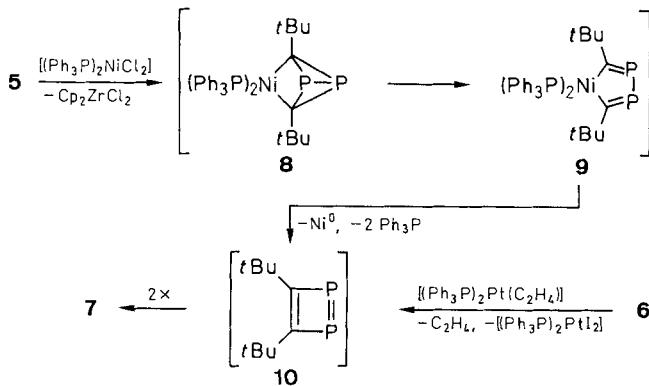
Wir synthetisierten nun die neuartigen, isomeren Tetraphosphaphencyclooctadiene **7** und **13** und berichten über Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen an $\text{HC}\equiv\text{P}$ -Cyclooligomeren.

Behandelt man die tricyclische Zirconiumverbindung **5**^[2, 8] mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2]$, so bildet sich unter Entfernung des Cp_2Zr -Fragmentes und Dimerisierung das Phosphaalkin-Cyclotetramer **7** in 70proz. Ausbeute.



Wenn man das aus **5** und Iod gut zugängliche und strukturell abgesicherte Dihydrodiphosphet **6**^[9] 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-Cyclotramere 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**^[10] 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 Cp_2Zr -Fragmentes von **5** durch den $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}$ -Rest zu **8**^[11] 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 Synthesekemie bekannt^[12].



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 sp^2 -Charakter

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Tetraphosphatricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadiene **7** und **13** [a].

7: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.44$ (s, 36 H, $t\text{Bu}$); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 31.6$ (pseudo-t, $^3J(\text{P},\text{C}) = 2.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.6 (pseudo-t, $^2J(\text{P},\text{C}) = 2.3$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 172.4 (m, Gerüst-C); $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -23.4$ (s); MS (70 eV): $m/z = 400$ (M^+ , 26%), 262 ($M^+ - t\text{BuCClBu}$, 41%), 231 ($M^+ - t\text{BuCClBu}$, $-\text{P}$, 100%), 200 ($M^+/2$, 1%), 169 ($t\text{BuCClBuP}$, 93%)

13: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.27$, 1.52 (jeweils s, jeweils 18 H, $t\text{Bu}$); $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 44.5$ (pseudo-t, $^2J(\text{P},\text{P}) = 29.1$ Hz, $\lambda^3\sigma^3\text{-P}$), 398.2 (pseudo-t, $^2J(\text{P},\text{P}) = 29.1$ Hz, $\lambda^3\sigma^2\text{-P}$); MS (70 eV): $m/z = 400$ (M^+ , 45%), 262 ($M^+ - t\text{BuCClBu}$, 75%), 169 ($t\text{BuCClBuP}$, 80%), 85 ($t\text{BuCP-CH}_3$, 100%), 69 ($t\text{BuC}$, 100%), 57 ($t\text{Bu}$, 90%)

[a] ^1H -(90 oder 400 MHz, TMS), ^{13}C -(100.6 MHz, TMS) und ^{31}P -NMR-Spektren (80.8 MHz, 85proz. H_3PO_4) in CDCl_3 ; **7**: C_6D_6 ; **13**: CDCl_3 , MS: Finnigan MAT 90.

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

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

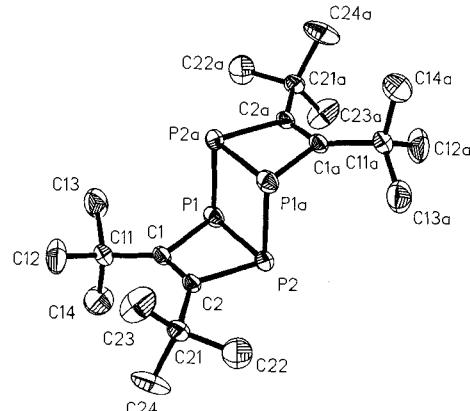


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall (thermische Ellipsoide). Ausgewählte Bindungs-längen und -winkel siehe Tabelle 2.

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 Idealfeldbereich (siehe Tabelle 2). Im bereits bekannten *trans*-1,2,4,5-Tetraphosphatricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexansystem^[15], das ebenfalls eine planare P_4 -Einheit enthält, findet man ähnliche Strukturparameter. Monocyclische Tetraphosphane zeigen vergleichbare PP-Abstände; die P_4 -Einheit ist aber im allgemeinen gefaltet^[16]. Die Atome der Dihydrodiphosphet-einheiten C1, C2, P1, P2 bzw. C1a, C2a, P1a, P2a liegen gleichfalls – trapezartig angeordnet – in einer Ebene. Der Faltungs-winkel längs der P1-P2- oder P1a-P2a-Achse beträgt 97.9 (ber. 96.5)°.

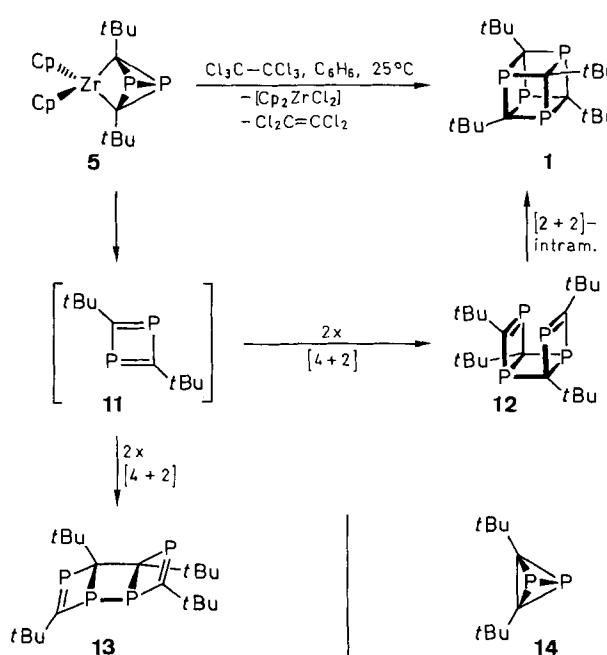
Wie eingangs erwähnt, geht eine ergiebige Synthese des Tetraphosphacubans **1** von der Zirconiumverbindung **5** aus^[21]; vermutlich sind das 1,3-Diphosphet **11** sowie der Tricyclus **12** Zwischenstufen bei der Ablösung des Cp_2Zr -Fragmentes mit dem ungewöhnlichen Chlorierungsreagens Hexachlorethan^[21]. Wir konnten jetzt erstmals die Bildung eines neuen Cyclotetramers von $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ 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).

	7 [a]	7a [b]	13 [c]	13a [d]
P1-P2 [e]	2.219(1)	2.283	P1-P1a [f]	2.228(1)
P1-C1	1.837(3)	1.832	P1-C1	1.911(2)
P2-C2	1.834(2)	1.832	P1-C2	1.807(2)
C1-C2	1.348(5)	1.352	P2-C1	1.909(2)
P1-P2a	2.236(1)	2.245	P2-C2	1.672(2)
			C1-C1a	1.586(4)
P1-C1-C2	103.7(2)	104.7	P1a-P1-C1	79.41(5)
C1-C2-P2	103.7(2)	104.7	P1a-P1-C2	95.76(6)
C2-P2-P1	76.4(1)	75.3	C1-P1-C2	83.37(8)
P2-P1-C1	76.2(1)	75.3	C1-P2-C2	87.13(9)
C2-P2-P1a	97.3(1)	96.3	P1-C1-P2	88.96(8)
C1-P1-P2a	97.6(1)	96.3	P1-C1-C1a	98.36(6)
P1-P2-P1a	89.9(1)	90.0	P2-C1-C1a	114.2(2)
P2-P1-P2a	90.1(1)	90.0	P1-C2-P2	100.5(1)
				102.4

[a] Kristallstrukturanalyse, C₁, [b] //MP2(fu)/6-31G*, C₂. [c] Kristallstrukturanalyse, C₂, [d] //RMP2(fu)/6-31G*, C₂. [e] Zur Numerierung siehe Abbildung 1. [f] Zur Numerierung siehe Abbildung 2.

Im ³¹P-NMR-Spektrum von 13 treten zwei pseudo-Triplets eines A₂X₂-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 ¹H-NMR-Spektrum von 13



zwei tBu-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-Inkrebente mit anti-Anordnung gebunden, wie die Kristallstrukturanalyse^[14, 17] belegt. Die zweizählige Drehachse in 13 äußert sich in gleichen Bindungslängen und -winkeln der trans-ständigen Dihydridophosphethringe (Abb. 2).

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

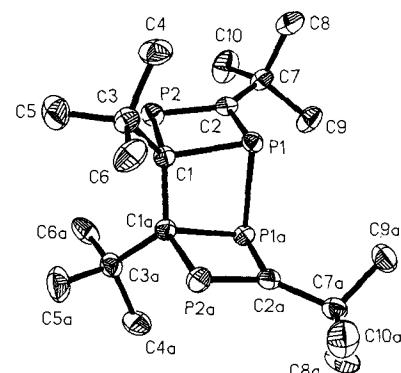


Abb. 2. Struktur von 13 im Kristall (thermische Ellipsoide). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel siehe Tabelle 2.

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⁻¹ stabiler als 1a ist (siehe Abb. 3). Für 12a ist die cis-Konfiguration um 0.9 kcal mol⁻¹ stabiler als die trans-Anordnung. Auch für 13a ist cis günstiger

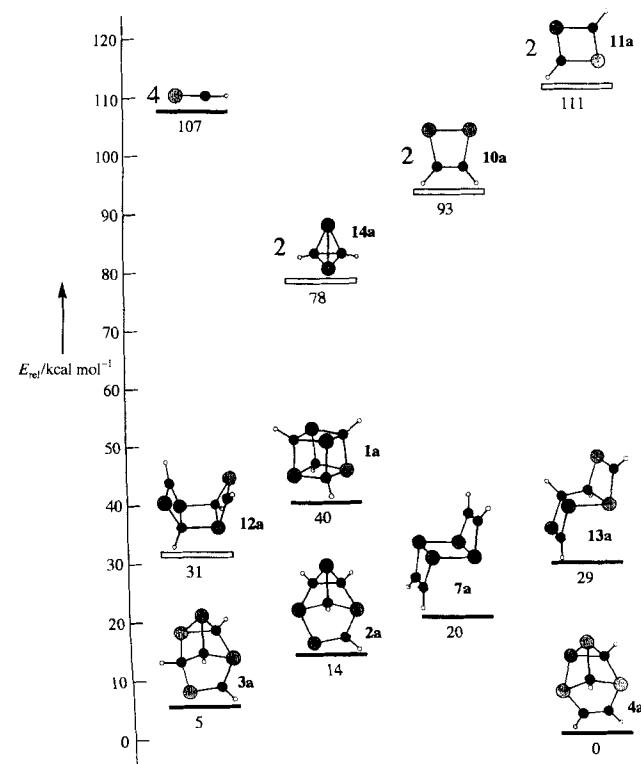


Abb. 3. Relative Energien für einige HCP-Cyclooligomere [23]. Wasserstoff ist durch kleine weiße, Kohlenstoff durch mittelgroße schwarze und Phosphor durch große graue Kugeln dargestellt. Schwarze Balken repräsentieren Strukturen, von denen C-Alkylderivate experimentell bekannt sind, während weiße Balken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

(um 1.4 kcal mol⁻¹), 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⁻¹ 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 $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment durch Cp_2Zr -Ablösung mit Hexachlorethan in den η^4 -gebundenen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex von **11** umzuwandeln^[2], 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 Diphosphatetrahedran **14** zwischen Edukt **5** und Intermediat **11** unwahrscheinlich ist: Das unsubstituierte 1,3-Diphosphet **11a** ist energetisch wesentlich ungünstiger als das isomere Tetraedran (siehe Abb. 3), was eine Isomerisierung von primär entstandenem Diphosphatetrahedran zum 1,3-Diphosphet unwahrscheinlich macht^[10, 21, 22].

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

Die Reaktionsenergien für **2 10a** \rightarrow **7a** und **2 11a** \rightarrow **13a** betragen -72.8 bzw. $-82.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. 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 Zirconiumverbindung **5** (0.82 g, 1.95 mmol) [2, 8], erwärmt 4 h auf 60°C und entfernt das Lösungsmittel bei $30^\circ\text{C}/10^{-3}$ 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 $70^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar heraussublimiert ($^{31}\text{P-NMR}$ -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^2 -Ethen-bis(triphenylphosphan)platin(0) versetzt. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird der unlösliche Rückstand über Celite abfiltriert und die Lösung bei $30^\circ\text{C}/10^{-3}$ 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 Hexachlorethan (0.79 g, 3.3 mmol) versetzt und nach 5 d Röhren bei Raumtemperatur bei $25^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar eingedampft. Der gelborange Rückstand wird mehrmals mit Petrolether ($60-80^\circ\text{C}$) behandelt; die vereinigten Extrakte werden bis auf ca. 5 mL im Vakuum eingedampft und zur Kristallisation bei $+5^\circ\text{C}$ 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. $135-136^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 10. September 1994 [Z 7303]

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

- [1] T. Wetting, 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. Wetting, 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. Wetting, 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.
- [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. Wetting, 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 $\text{HC}\equiv\text{P}$ 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_2Ge 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, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ mit Graphitmonochromator; $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{P}_4$, $M = 400.4 \text{ g mol}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $\overline{P}1$ (Int. Tab. Nr. 2), $a = 6.174(2)$, $b = 9.453(5)$, $c = 11.001(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 66.92(2)$, $\beta = 87.06(2)$, $\gamma = 79.57(2)^\circ$; $Z = 1$; $V = 579.7(4) \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.147 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu = 3.26 \text{ cm}^{-1}$; $F(000) = 216$. Es wurden 1945 unabhängige Reflexe gemessen, von denen 1803 mit $I \geq 3\sigma(I)$ in der Strukturverfeinerung berücksichtigt wurden. Anzahl der Parameter 127. Das endgültige Strukturmodell konvergierte bei $R = 0.0593$ und $R_w = \sum(w\Delta^2F/wF_0^2)^{1/2} = 0.0689$. Die abschließende Differenzfourieranalyse zeigte ein Maximum von 0.45 e \AA^{-3} und ein Minimum von -0.46 e \AA^{-3} . 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_4 -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; $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ und Graphitmonochromator; $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{P}_4$, $M = 400.4 \text{ g mol}^{-1}$; monoklin; Raumgruppe $C2/c$ (Int. Tab. Nr. 15); $a = 17.561(9)$, $b = 17.115(7)$, $c = 7.747(2) \text{ \AA}$, $\beta = 95.54(3)^\circ$; $Z = 4$; $V = 2317.6 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.15 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu = 30.4 \text{ cm}^{-1}$; $F(000) = 864$. Es wurden 2469 unabhängige Reflexe gemessen, von denen 2125 mit $F^2 > 2\sigma(F^2)$ in der Strukturverfeinerung berücksichtigt wurden. Anzahl der Parameter 181. Das endgültige Strukturmodell konvergierte bei $R = 0.039$ und $R_w = \sum(w\Delta^2F/wF_0^2)^{1/2} = 0.051$. Die abschließende Differenzfourieranalyse zeigt ein Maximum von 0.27 e \AA^{-3} und ein Minimum von -0.59 e \AA^{-3} . 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 Diphosphatetrahedran **14a** $16.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als 1,3-Diphosphet **13a**. Für die *C,C*-Dimethylverbindungen ergibt sich eine Energiedifferenz von $15.6 \text{ kcal mol}^{-1}$.
- [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* nach optimiert und relative Energien aus MP4sdq/6-31G**-Energierechnungen abgeleitet. Die Ergebnisse beziehen sich also auf MP4sdq/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. Compters, 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**.