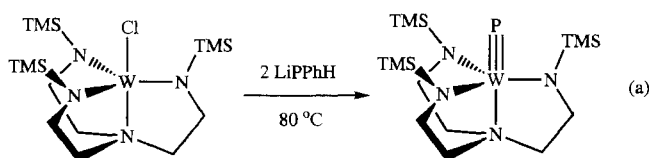


# Monomere Molybdän- und Wolframkomplexe mit einer Metall-Phosphor-Dreifachbindung\*\*

Nadia C. Zanetti, Richard R. Schrock\* und William M. Davis

Monomere Komplexe des Typs  $[(N_3N)Ta=PR]$  ( $N_3N = [(Me_3SiNCH_2CH_2)_3N]^{3-}$ ;  $R = Ph, Cyclohexyl, tBu$ ) können durch Umsetzung von  $[(N_3N)TaCl_2]$  mit zwei Äquivalenten LiPHR dargestellt werden<sup>[1]</sup>. Die Kristallstrukturanalyse von  $[(N_3N)Ta=P(Cyclohexyl)]$  ergab eine Ta=P-Bindungslänge von 2.145(7) Å und einen Ta-P-C-Winkel von 170(1)°. Diese Werte sind konsistent mit einer starken Donorwirkung des freien Elektronenpaares am Phosphor, was zu einer Ta-P-Pseudodreifachbindung führt. Kurz darauf haben wir gezeigt, daß sich Wolfram-Kohlenstoff-Dreifachbindungen bemerkenswert einfach durch Abspaltung von molekularem Wasserstoff aus d<sup>2</sup>-Alkylkomplexen des Typs  $[(N_3N)W(CH_2R)]$ <sup>[2]</sup> selbst dann bilden, wenn am Alkyliganden in  $\beta$ -Stellung Protonen vorhanden sind, was unter anderem darauf schließen läßt, daß die W≡C-Bindung in diesem Typ von d<sup>0</sup>-Alkylidinkomplex<sup>[3]</sup> thermodynamisch stark begünstigt ist. Deshalb vermuteten wir, daß  $[(N_3N)W≡P]$ , ein monomerer Komplex mit einer bis dahin unbekannten Dreifachbindung zwischen einem Übergangsmetall und Phosphor<sup>[4-7]</sup>, sowohl aus sterischen als auch aus elektronischen Gründen sowie der Schrägbeziehung Kohlenstoff-Phosphor<sup>[4]</sup> ein lohnendes und erreichbares Ziel wäre. Wir beschreiben hier die Synthese von  $[(N_3N)W≡P]$  und  $[(N_3N)Mo≡P]$  nach einem unkonventionellen Verfahren. Über die Synthese und Struktur von  $[(3,5-Me_2C_6H_3)(tBu)N]_3Mo≡P]$  berichten Cummins et al. im vorhergehenden Artikel in dieser Zeitschrift<sup>[8]</sup>.

Die langsame Reaktion zwischen  $[(N_3N)WCl]^{[2]}$  und zwei Äquivalenten LiPPhH (Toluol/Tetrahydrofuran, 4/1, 2 d) ergibt gelbes, kristallines, in Pentan lösliches, diamagnetisches  $[(N_3N)W≡P]$  in annähernd 50 % Ausbeute [Gl. (a)]. Eine Rönt-



genuntersuchung enthüllte eine für monomere Schwermetallkomplexe dieses Typs unspektakuläre Struktur (Abb. 1), wäre da nicht die Anwesenheit eines endständigen Phosphorliganden 2.162(4) Å vom Wolframatom entfernt. Dieser Metall-Phosphor-Abstand ist nahezu gleich lang wie der in  $[(N_3N)Ta=P(Cyclohexyl)]$ <sup>[1]</sup>. Das <sup>31</sup>P-NMR-Signal von  $[(N_3N)W≡P]$  erscheint bei  $\delta = 1080$ ;  $J(P,W)$  beträgt jedoch lediglich 138 Hz (Tabelle 1). Dieser Wert für  $J(P,W)$  sollte verglichen werden mit  $J(P,W) = 410$  Hz für den planar umgebenen phosphidischen Phosphorliganden in  $[W(CrBu)(PPhH)(PEt_3)_2Cl_2]$ <sup>[9]</sup>, in welchem das Metall ebenfalls als d<sup>0</sup>-Spezies

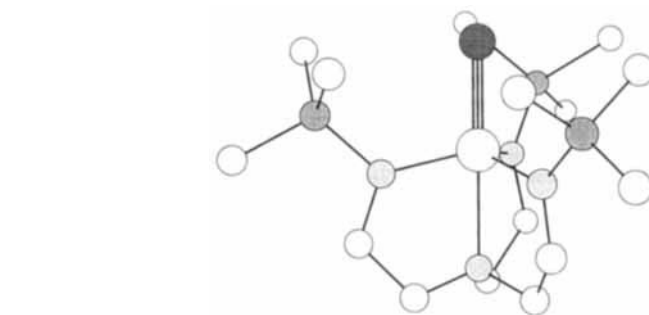


Abb. 1. Chem-3D-Zeichnung der Struktur von  $[(N_3N)W≡P]$  im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å]: W-P 2.162(4), W-N<sub>3q</sub> 1.975(6), W-N<sub>3a</sub> 2.34(1).

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-Daten von Komplexen mit M(PPhH)- und M≡P-Einheiten.

Komplex	$\delta P(J(P,W))$	$\delta H(J(H,P) J(H,W))$	$\delta^1 H$ -Werte [a]
$[(N_3N)W(PPhH)]$	91 (719)	18.68 (300,36)	3.37 (t, CH <sub>2</sub> ) 2.21 (t, CH <sub>2</sub> ) 0.33 (s, TMS)
$[(N_3N)Mo(PPhH)]$	142	12.16 (283)	3.38 (t, CH <sub>2</sub> ) 2.35 (t, CH <sub>2</sub> ) 0.28 (s, TMS)
$[(N_3N)W≡P]$	1080 (138)	–	3.52 (t, CH <sub>2</sub> ) 1.69 (t, CH <sub>2</sub> ) 0.72 (s, TMS)
$[(N_3N)Mo≡P]$	1346	–	3.36 (t, CH <sub>2</sub> ) 1.77 (t, CH <sub>2</sub> ) 0.73 (s, TMS)

[a] N<sub>3</sub>N-Ligand. TMS = Trimethylsilyl.

angesehen werden kann, sowie mit  $J(P,W) = 719$  Hz in  $[(N_3N)W(PPhH)]$  (siehe unten). Ein derart niedriger Wert für  $J(P,W)$  in der W≡P-Bindung könnte ein Anhaltspunkt für einen geringen s-Anteil im  $\sigma$ -Teil der Bindung sein, wenn die bekannte Beziehung für C-H-Bindungen auf W-P-Bindungen übertragbar wäre. Das IR-Spektrum von  $[(N_3N)W≡P]$  oberhalb von 550 cm<sup>-1</sup> ähnelt dem von  $[(N_3N)WCl]$  bis auf eine mittelstarke Bande bei 935 cm<sup>-1</sup>. Ob diese Bande von der W-P-Streckschwingung herrührt, ist jedoch nicht sicher. M≡E-Streckschwingungen (M = Mo oder W) erscheinen im Falle von  $\nu(Mo≡N)$  beispielsweise bei 991 cm<sup>-1</sup> in  $[(MeNCH_2CH_2)_3N]_3Mo≡N]$ <sup>[10]</sup> und im Falle von  $\nu(W≡C)$  beispielsweise bei 911 cm<sup>-1</sup> in  $[Cl(Me_3P)_4W≡CH]$ <sup>[11]</sup>; wir erwarten einen Wert für  $\nu(W≡P)$  unterhalb von 935 cm<sup>-1</sup>.

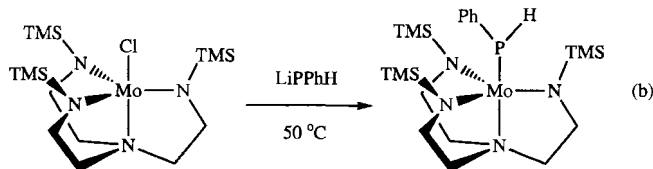
Bevor die Reaktion nach Gleichung (a) vollständig abgelaufen ist, kann eine diamagnetische Spezies mit dreizähliger Symmetrie zusammen mit  $[(N_3N)W≡P]$  und dem paramagnetischen Komplex  $[(N_3N)WCl]$  NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Wir schlagen vor, daß es sich bei dieser Zwischenstufe wegen der Analogie zu NMR-Daten für kristallographisch charakterisiertes  $[(N_3N)Mo(PPhH)]$  um  $[(N_3N)W(PPhH)]$  (Tabelle 1) handelt (siehe unten).  $[(N_3N)W(PPhH)]$  ist diamagnetisch, da das freie Elektronenpaar am Phosphor ein zum Metall gerichtetes ist und dadurch die d<sub>xx</sub>, d<sub>yz</sub>-Orbitalentartung aufgespalten wird. Die C<sub>3</sub>-Symmetrie bleibt allerdings auf der NMR-Zeitskala erhalten. Die NMR-Daten des PPhH-Liganden in  $[(N_3N)W(PPhH)]$  sollten mit denen des PPhH-Liganden in  $[W(CrBu)(PPhH)(PEt_3)_2Cl_2]$ <sup>[9]</sup> ( $\delta P = 233$ ,  $\delta H = 10.0$ ,  $J(P,W) = 410$  Hz,  $J(P,H) = 362$  Hz,  $J(H,W) = 65$  Hz) verglichen werden. Reaktionen zwischen  $[(N_3N)WCl]$  und *ein* Äquivalent LiPPhH ergeben ebenfalls Gemische, die  $[(N_3N)W≡P]$ ,  $[(N_3N)WCl]$  und  $[(N_3N)W(PPhH)]$  enthalten.

[\*] Prof. Dr. R. R. Schrock, Dr. N. C. Zanetti, Dr. W. M. Davis<sup>[+]</sup>  
Department of Chemistry 6-331  
Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA)  
Telefax: Int. + 617/253-7670  
E-mail: rrs@mit.edu

[+] Röntgenstrukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit ist die Erweiterung eines von den National Institutes of Health geförderten Programms (GM 31978) zur Aufklärung der Chemie von N<sub>3</sub>N-Komplexen, die für die Reduktion von Distickstoff von Bedeutung ist.

Die Reaktion zwischen  $[(N_3N)MoCl]$  und einem Äquivalent  $LiPPhH$  [Gl. (b)] ergibt in einer Ausbeute von mehr als 60 % eine orange, kristalline, diamagnetische Spezies mit dreizähliger



Symmetrie, deren NMR-Parameter denen von  $[(N_3N)W(PPhH)]$  (Tabelle 1) ähneln, und die nach einer Röntgenuntersuchung (Abb. 2) einen planaren Phenylphosphidoliganden enthält, in dem der Abstand Mo-P 2.227(3) Å und die Winkel

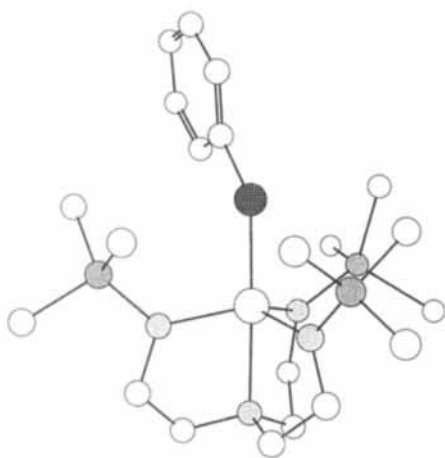


Abb. 2. Chem-3D-Zeichnung der Struktur von  $[(N_3N)Mo(PPhH)]$  im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo-P 2.227(3), Mo-N<sub>aq</sub> 1.992(5), 2.014(5), 2.010(5), Mo-N<sub>ax</sub> 2.251(5); Mo-P-C 129.7(2), Mo-P-H 134(1).

Mo-P-C und Mo-P-H 129.7 bzw. 134(1)° betragen. Der Abstand zwischen Mo und H (3.23(1) Å) ist zu groß für eine bindende Wechselwirkung. Diese Daten stimmen mit einer Mo-P-Pseudodoppelbindung überein, die unter Beteiligung eines der beiden verfügbaren  $\pi$ -Orbitale gebildet wird, die entlang der N-Mo-P-(z)-Achse in Richtung P weisen. Ein Elektronenpaar muß am Mo-Zentrum im verbleibenden  $\pi$ -Orbital vorhanden sein, das ungefähr in der C-P-H-Mo-Ebene liegt. Die Bildung eines Hydrido(phosphiniden)-Analogons des kürzlich charakterisierten Cyclopentyliden(hydrido)-Komplexes  $[(N_3N)W(C_5H_8)(H)]^{[12]}$  ist im hier diskutierten Komplex gehemmt. Zu beachten ist außerdem, daß der Mo-N<sub>axial</sub>-Abstand in  $[(N_3N)Mo(PPhH)]$  kürzer (2.26 Å) ist als der W-N<sub>axial</sub>-Abstand in  $[(N_3N)W\equiv P]$  (2.34 Å), was in Einklang mit einem größeren *trans*-Effekt der W-P-Dreifachbindung als der Mo-P-Pseudodoppelbindung ist.

Zugabe von zwei Äquivalenten  $LiPPhH$  zu  $[(N_3N)MoCl]$  (Toluol/THF, 25 °C, 12 h) oder einem Äquivalent  $LiPPhH$  zu  $[(N_3N)Mo(PPhH)]$  (Toluol/THF, 25 °C, 12 h) ergibt den gelben kristallinen Komplex  $[(N_3N)Mo\equiv P]$  in ca. 75 % Ausbeute. Dessen  $^{31}P$ -NMR-Signal erscheint bei  $\delta = 1346$ , nochmals um  $\Delta\delta = 266$  zu tieferem Feld verschoben als das entsprechende Signal von  $[(N_3N)W\equiv P]$ .

Der Bildungsmechanismus von Komplexen des Typs  $[(N_3N)M\equiv P]$  ist noch nicht geklärt.  $[(N_3N)Mo\equiv P]$  bildet sich nicht, wenn eine Lösung von reinem  $[(N_3N)Mo(PPhH)]$  in

$[D_8]$ Toluol bis zu drei Tage lang auf bis zu 120 °C erhitzt wird, obgleich eine Lösung von reinem  $[(N_3N)Mo\equiv P]$  nach dreitägigem Erhitzen auf 120 °C unverändert bleibt.  $[(N_3N)Mo(PPhH)]$  reagiert innerhalb eines Tages bei 25 °C nicht mit Butyllithium in  $[D_8]$ Toluol. Erste Experimente legen nahe, daß die Reaktion zwischen  $[(N_3N)WCl]$  und zwei Äquivalenten  $LiP(Cyclohexyl)H$  in Ausbeuten von mehr als 50 % ebenfalls  $[(N_3N)W\equiv P]$  ergibt.

Die hier diskutierten Ergebnisse zeigen, daß die  $C_3$ -symmetrische Koordinationssphäre von  $\{[(Me_3SiNCH_2CH_2)_3N]M\}$ -Komplexen die geeignete sterisch geschützte Umgebung bietet, in der  $d^0$ -Komplexe mit terminalen Phosphidoliganden auf einfache Art gebildet werden können. Wir werden versuchen, den Bildungsmechanismus dieser Phosphidokomplexe aufzuklären, ihre Reaktivitätsmuster zu erkunden sowie analoge Komplexe mit terminalen Arsenidoliganden herzustellen.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff in wasserfreien und entgastem Lösungsmitteln durchgeführt. NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders vermerkt, in  $[D_6]$ Benzol bei 20 °C aufgenommen. In Tabelle 1 sind ausgewählte NMR-Daten aufgeführt.

$[(N_3N)W\equiv P]$ : Ein Gemisch aus  $[(N_3N)WCl]$  (164 mg, 0.28 mmol) und  $LiPPhH$  (66 mg, 0.57 mmol) wurde in einer Mischung aus Toluol (20 mL) und Tetrahydrofuran (5 mL) 2 d auf 80 °C erhitzt. Die Farbe des Gemisches änderte sich dabei von orange nach tiefrot. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan (100 mL) aufgelöst. Das Gemisch wurde filtriert, und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingengt. Der orangefarbene Rückstand wurde aus Ether bei -40 °C kristallisiert; Ausbeute 87 mg (53 %). Elementaranalyse: ber. (gef.) für  $WC_{15}H_{39}N_4Si_3P$ : C 31.36 (31.54), H 6.84 (6.55), N 9.75 (9.48).

$[(N_3N)Mo(PPhH)]$ : Eine Lösung von  $[(N_3N)MoCl]$  (135 mg, 0.27 mmol) und  $LiPPhH$  (38 mg, 0.33 mmol) in einem Gemisch aus Toluol (15 mL) und Tetrahydrofuran (5 mL) wurde 12 h auf 50 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan (50 mL) aufgenommen. Das Gemisch wurde filtriert, und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingengt. Der orangefarbene Rückstand wurde aus Ether bei -40 °C kristallisiert; Ausbeute 109 mg (70 %).

$[(N_3N)Mo\equiv P]$ : Eine Lösung von  $[(N_3N)Mo(PPhH)]$  (60 mg) und  $LiPPhH$  (16 mg) in einem Gemisch aus Toluol (20 mL) und Tetrahydrofuran (5 mL) wurde 12 h auf 70 °C erhitzt. Die Farbe des Gemisches änderte sich dabei von orange nach gelb. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan (50 mL) gelöst. Aufkonzentrieren der Pentanlösung im Vakuum ergab einen gelben, kristallinen Feststoff; Ausbeute 42 mg (81 %).  $[(N_3N)Mo\equiv P]$  kann auch direkt aus  $[(N_3N)MoCl]$  analog zur Darstellungsweise von  $[(N_3N)W\equiv P]$  hergestellt werden. Elementaranalyse: ber. (gef.) für  $MoC_{15}H_{39}N_4Si_3P$ : C 37.02 (36.80), H 8.08 (7.85), N 11.51 (11.53).

Röntgenstrukturanalyse von  $[(N_3N)W\equiv P]$ ,  $WC_{15}H_{39}N_4Si_3P$ ,  $M = 574.58$ . Gelber, würfelförmiger Kristall (0.280 × 0.280 × 0.280 mm), kubisches Kristallsystem (25 Reflexe, 14.0–22.0° in  $2\theta$ ):  $a = 17.166(4)$  Å,  $V = 5058(1)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.509$  g cm<sup>-3</sup>. Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  (Nr. 205),  $Z = 8$ ,  $F(000) = 2304$ ,  $\mu(MoK_{\alpha}) = 48.72$  cm<sup>-1</sup>. Die Daten wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer bei 187 K ermittelt,  $MoK_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å). Die Reflexe wurden mit  $\omega$ -Scanbreiten von  $(0.80 + 0.35 \tan\theta)^\circ$  im  $\omega$ - $2\theta$ -Modus bei einer Scangeschwindigkeit zwischen 1.9 und 16.0° min<sup>-1</sup> bis zu einem  $2\theta_{\text{max}}$ -Wert von 44.9° gemessen. Insgesamt wurden 3693 Reflexe gesammelt, von denen 1239 unabhängig waren ( $R_{\text{int.}} = 0.08$ ). Lorentz-Polarisations-, Absorptions- (Trans.-Faktoren: 0.91–1.06) und Sekundärestinktionskorrekturen ( $0.30939 \times 10^{-7}$ ) wurden durchgeführt. Die Struktur wurde mit Standard-Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden gelöst. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix konvergierte bei  $R(R_w) = 0.028$  (0.025) und  $GOF = 1.05$ . Es wurden Neutralatom-Streufaktoren verwendet; die anomale Dispersion wurde für alle Nicht-Wasserstoffatome berücksichtigt. Wasserstoffatome befanden sich auf berechneten Positionen. Abschließende Verfeinerungszyklen basierend auf  $|F|$  mit 683 Reflexen ( $I > 3\sigma(I)$ ) und 74 Variablen ließen auf eine Restelektronendichte von  $0.69$  e<sup>-</sup> Å<sup>-3</sup> schließen. Alle Berechnungen wurden mit dem TEXSAN-Kristallographiepaket durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse von  $[(N_3N)Mo(PPhH)]$ ,  $MoC_{21}H_{45}N_4Si_3P$ ,  $M = 564.78$ . Orangefarbener, prismatischer Kristall (0.280 × 0.140 × 0.280 mm), monoklines Kristallsystem (25 Reflexe, 20.0–30.0° in  $2\theta$ ):  $a = 16.32(2)$ ,  $b = 9.82(2)$ ,  $c = 19.55(2)$  Å,  $\beta = 110.7(1)^\circ$ ,  $V = 2932(7)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.279$  g cm<sup>-3</sup>. Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $Z = 4$ ,  $F(000) = 1192$ ,  $\mu(MoK_{\alpha}) = 6.25$  cm<sup>-1</sup>. Die Daten wurden auf einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer bei 173 K ermittelt,  $MoK_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å). Die Reflexe wurden mit  $\omega$ -Scanbreiten von  $(1.31 + 0.30 \tan\theta)^\circ$  im  $\omega$ - $2\theta$ -Modus bei einer Scangeschwindigkeit von 16.0° min<sup>-1</sup> (8 Scanwiederholungen) bis zu einem  $2\theta_{\text{max}}$ -Wert von 45.2° gemessen. Insgesamt wurden 4193 Reflexe gesammelt, von denen 4025 unabhängig waren ( $R_{\text{int.}} = 0.125$ ). Lorentz-Polarisations-, Absorptions- (Trans.-Faktoren: 0.91–1.06) und Sekundärestinktionskorrekturen ( $0.16781 \times 10^{-7}$ ) wurden durchgeführt. Die Struktur wurde mit Standard-

Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden gelöst. Die Verfeinerung nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix konvergierte bei  $R(R_w) = 0,040$  (0,037) und  $GOF = 1,75$ . Es wurden Neutralatom-Streufaktoren verwendet; die anomale Dispersion wurde für alle Nicht-Wasserstoffatome berücksichtigt. Wasserstoffatome wurden auf berechnete Positionen gesetzt. Abschließende Verfeinerungszyklen basierend auf  $|F|$  mit 2889 Beobachtungen ( $I > 3\sigma(I)$ ) und 272 Variablen ließen auf eine Restelektronendichte von  $0,35 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$  schließen. Alle Berechnungen wurden mit dem TEXSAN-Kristallographiepaket durchgeführt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Eingegangen am 28. April 1995 [Z 7941]

**Stichworte:** Komplexe mit Phosphorliganden · Mehrfachbindungen · Molybdänverbindungen · Phosphorverbindungen · Wolframverbindungen

- [1] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756.
- [2] K.-Y. Shih, K. Totland, S. W. Seidel, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12 103.
- [3] J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *High Oxidation State Alkylidyne Complexes*, VCH, New York, **1988**.
- [4] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104.
- [5] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, J. W. Pasterczyk, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *133*, 17.
- [6] *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, New York, **1990**.
- [7] M. H. Chisholm, K. Folting, J. W. Pasterczyk, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3057.
- [8] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, Nr. 18.
- [9] S. M. Rocklage, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Organometallics* **1982**, *1*, 1332.
- [10] W. Plass, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2275.
- [11] J. Manna, R. J. Kuk, R. F. Dallinger, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9793.
- [12] R. R. Schrock, K.-Y. Shih, D. A. Dobbs, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6609.

## Ein einfacher Zugang zu $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Benzodiphospholen

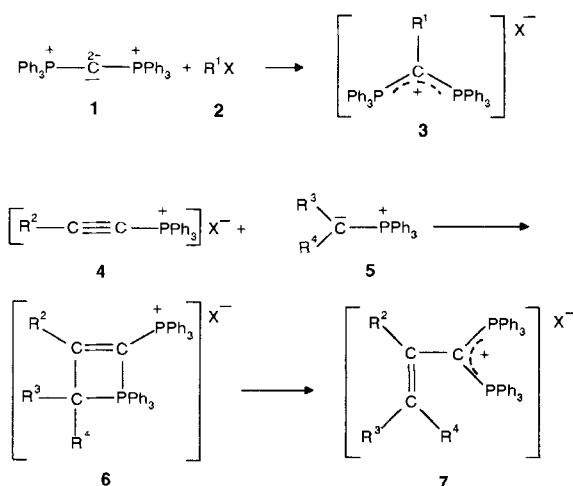
Hans Jürgen Bestmann\*, Helmut Paul Oechsner, Lothar Kisielowski, Claudia Egerer-Sieber und Frank Hampel

Professor Manfred Regitz zum 60. Geburtstag gewidmet

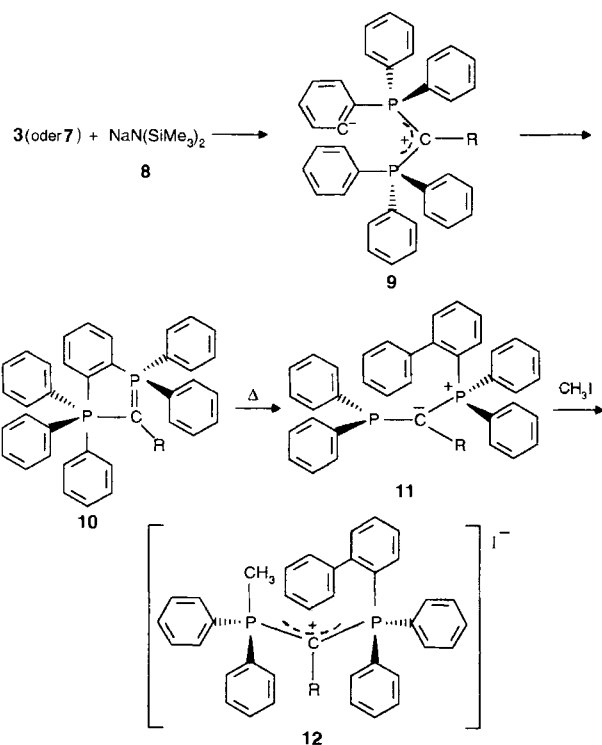
Diphosphaheterocyclen, die ein fünffach und ein vierfach koordiniertes Phosphoratom als Teil einer PCP-Einheit enthalten, waren bisher nicht bekannt. Wir fanden nun einen einfachen Weg zu  $1,1,1,3,3$ -Pentaphenyl- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Benzodiphospholen **10**, den ersten Verbindungen mit diesem Strukturmerkmal.

Aus Hexaphenylcarbodiphosphoran **1**<sup>[1]</sup> entstehen mit Halogenverbindungen **2** die Salze **3** der  $1,3$ -Diphosphaallyl-Kationen<sup>[2]</sup>. Zur gleichen Verbindungsklasse gelangt man, wenn man Alkynylphosphoniumsalze **4** mit Phosphoniumyliden **5** (mit Ausnahme von  $R^2 = R^3 = H$ ) umsetzt. Dabei wird das Durchlaufen einer Cycloadditionszwischenstufe **6** angenommen, die sich zu **7** öffnet<sup>[3]</sup>.

[\*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. H. P. Oechsner, Dr. L. Kisielowski, Dipl.-Chem. C. Egerer-Sieber, Dr. F. Hampel  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/85-6864  
E-mail: bestmann@organik.uni-erlangen.de



Setzt man **3** oder **7** mit Natriumhexamethyldisilazid **8** in Benzol oder Pyridin um, so bilden sich die  $1,1,1,3,3$ -Pentaphenyl- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Benzodiphosphole **10**, die in  $1,3$ -Stellung zueinander ein fünffach und ein vierfach koordiniertes Phosphoratom im Ring enthalten. Das Kohlenstoffatom zwischen den beiden P-Atomen hat Ylid-Charakter.



Offensichtlich wird primär aus der *o*-Stellung eines der sechs Phenylringe von **3** oder **7** ein Proton abstrahiert<sup>[4]</sup>. Das so entstehende Zwitterion **9** schließt den Ring zu **10** unter Bildung einer CP-Bindung. Dabei entsteht eine trigonale Bipyramide mit fünfbändigem Phosphor als Zentralatom, in der der neueingetretene Ligand nach den Regeln über den Ein- und Austritt beim wechselseitigen Übergang von tetra- und pentavalentem Phosphor<sup>[5]</sup> in apikaler Position stehen sollte. Eine Pseudorotation des *a,e*-stehenden Fünfringes sollte sehr erschwert sein, da der ylidische Ligand als Elektronendonator die äquatoriale Position bevorzugt<sup>[6]</sup>. Für **10a** ( $R = CH_3$ ) konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden<sup>[7]</sup> (Abb. 1).