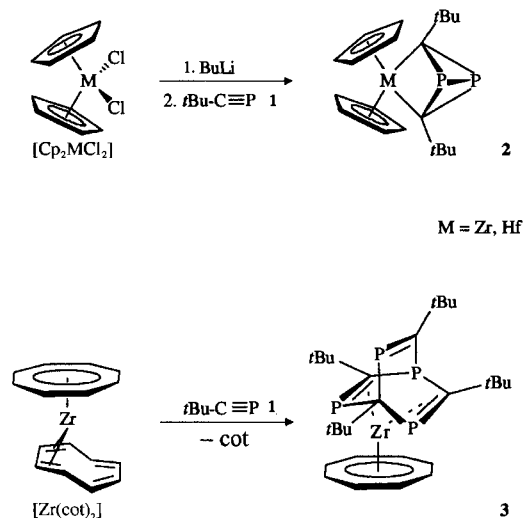


Selektive Synthesen von 1,3-Diphosphacyclobutadien, Dewar-1,3,5-Triphosphabenzol, 1,3,5-Triphosphabenzol und 1,3,5,7-Tetraphosphabarrelen durch Cyclooligomerisierung von Phosphaalkinen**

Paul Binger*, Stefan Leininger, Jörg Stannek, Barbara Gabor, Richard Mynott, Joachim Bruckmann und Carl Krüger

Professor Manfred Regitz zum 60. Geburtstag gewidmet

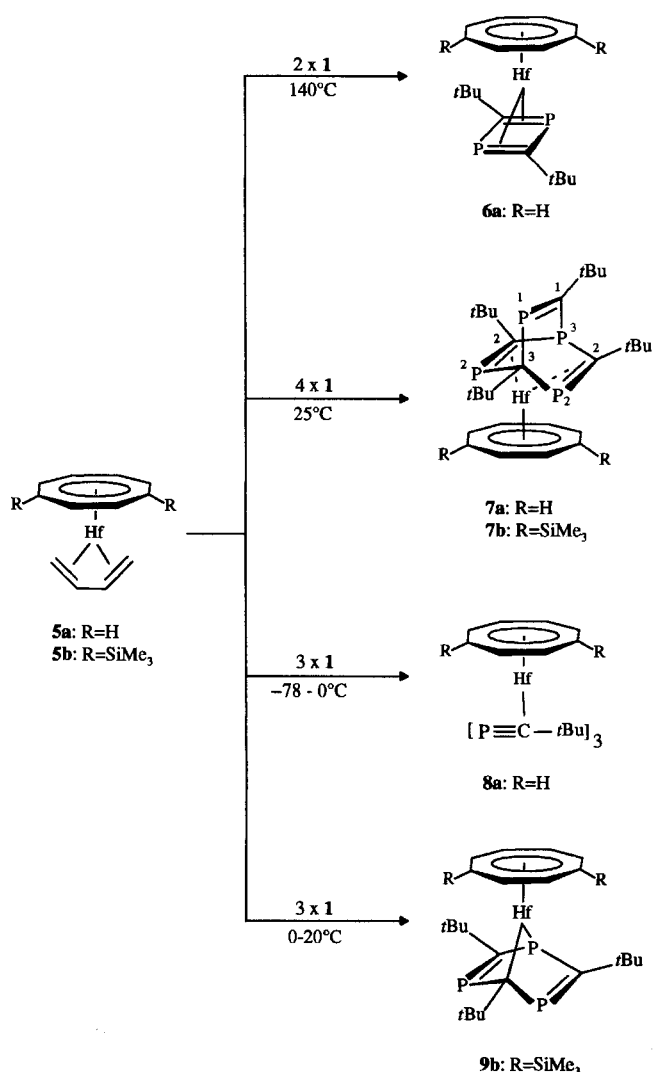
Die kürzlich beschriebene Synthese des 1,3,5,7-Tetraphosphabarrelens **3** aus *tert*-Butylphosphaacetylen **1** und Bis(cyclooctatetraen)zirkonium $[\text{Zr}(\text{cot})_2]$ ^[1] ließ vermuten, daß das durch Verdrängung eines der beiden cot-Liganden intermediär entstehende 12-Valenzelektronen-Fragment $[\text{cotM}]$ ein ideales Templat für Cyclooligomerisierungen von Phosphaalkinen ist. Bekanntlich werden Phosphaalkine an den 14-Valenzelektronen-Fragmenten $[\text{Cp}_2\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) zu 1,3-Diphosphacyclobutadienmetallocenen wie **2** cyclodimerisiert^[2].



In der Koordinationssphäre von elektronenreichen Übergangsmetallen ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Fe}$) werden Phosphaalkine bevorzugt zu 1,3-Diphosphacyclobutadienmetallkomplexen cyclodimerisiert^[3,4]. Für die Cyclotrimerisierung von Phosphaalkinen an Übergangsmetallkomplexen sind lediglich zwei Bei-

spiele bekannt: Mit Tricarbonyl(η^6 -cycloheptatrien)molybdän entsteht ein η^6 -1,3,5-Triphosphabenzolmolybdän-Komplex^[5], der allerdings nur unzureichend charakterisiert wurde und dessen Synthese wir nicht nachvollziehen konnten^[6]. Dagegen ist die Struktur des aus Naphthalin(pentamethylcyclopentadienyl)vanadium und **1** hergestellten Dewar-1,3,5-Triphosphabenzolvanadium-Komplexes durch eine Kristallstrukturanalyse abgesichert^[7].

Einen besseren Zugang zu den koordinativ ungesättigten $[\text{cotM}]$ -Übergangsmetalltemplaten eröffnen die bereits bekannten η^4 -Butadienkomplexe des Zirkoniums (**4a**) und des Hafniums (**5a**)^[8] sowie deren η^8 -Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenderivate **4b** und **5b**. Wie erhofft, reagieren **5a** und **5b** mit dem Phosphaalkin **1**^[9] bereits bei Raumtemperatur. Dabei wird **1** in wenigen Stunden und nahezu quantitativ unter Bildung der Tetraphosphabarrelenkomplexe **7a** bzw. **7b** cyclotetramerisiert (Schema 1). Der zu **5a** analoge Zirkoniumkomplex **4a** setzt sich



Schema 1. Cyclooligomerisierung von **1** an den Hafniumkomplexen **5a**, **b**.

[*] Prof. Dr. P. Binger, Dipl.-Chem. J. Stannek, B. Gabor, Dr. R. Mynott, Dipl.-Min. J. Bruckmann, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/306-2980
Dipl.-Chem. S. Leininger
Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
Telefax: Int. + 631/205-2187

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg „Phosphor als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“) gefördert.

unter diesen Bedingungen nicht mit **1** um, dagegen liefert **4b** mit **1** den zu **7b** analogen Zirkoniumkomplex.

Eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit dieser Cyclotetramerisierung von **1** mit den Hafniumkomplexen **5a**, **b** ergab, daß **1** mit **5a** oder **5b** schon bei tiefen Temperaturen zu neuen Hafniumkomplexen reagiert. Man kann dadurch den postulierten schrittweisen Verlauf der Cyclotetramerisierung von **1**^[1] experimentell teilweise nachvollziehen. So erhält man aus **5a** und **1** bei -78°C als einziges Reaktionsprodukt den Hafniumkomplex **8a** in 83 % Ausbeute als grünes Pulver, wobei drei Moleküle **1** an das Metallatom gebunden sind (m/z 584 (M^{+})).

Das bei -30°C aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum von **8a** weist für die drei *tert*-Butylgruppen zwei scharfe Singulets bei $\delta = 1.35$ und 0.81 im Intensitätsverhältnis 2:1 auf, die sich bei 20°C stark verbreitern und bei 60°C zu einem Singulet bei $\delta = 1.17$ zusammenfallen. Dagegen sind Lage und Multiplizität des Signals bei $\delta = 6.60$ (s) für die H-Atome des cot-Rings nahezu temperaturunabhängig. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **8a** bei -30°C liegen für die drei Phosphoratome nur zwei Signale bei $\delta = 17.3$ und 357.1 ($J_{\text{P,P}} = 43.7$ Hz) im Verhältnis 2:1 vor, die bis -80°C nicht weiter aufgespalten werden; bei 60°C sind diese Signale verbreitert. Im ^{13}C -NMR-Spektrum bei -30°C wurden die schwachen Signale der P-gebundenen C-Atome erst unter INEPT-Bedingungen eindeutig identifiziert^[10]. Für diese C-Atome liegen ein Dublett von Triplets bei $\delta = 139.3$ und ein halb so intensives Triplet bei $\delta = 93.8$ vor. Die Signale der C-Atome der *tert*-Butylgruppen sind ähnlich aufgespalten (Tabelle 1). Zusammen mit dem Ergebnis der Ligandenfreisetzung mit Hexachlorethan, die allein das freie 1,3,5-Triphosphabenzol **13** liefert (siehe unten) lassen die spektroskopischen Befunde nur den Schluß zu, daß im Komplex **8a** ein cyclisches Trimer von **1** gebunden ist.

Setzt man den Hafniumkomplex **5b** bei 0°C mit **1** um, so bleibt die Reaktion ebenfalls auf der Stufe eines Cyclotrimerkomplexes von **1** stehen. Die Bindungsverhältnisse in dem neuen Hafniumkomplex **9b** zwischen dem Metallatom und dem Phosphatrinimer unterscheiden sich offensichtlich von denen im Komplex **8a**, denn im ^{31}P -NMR-Spektrum von **9b** treten im Temperaturbereich von -40°C bis 30°C zwei breite Signale bei $\delta = 263$ und 140 auf, deren Kopplungskonstanten allerdings nicht bestimmt werden können. Im ^1H -NMR-Spektrum von **9b** sind die Signale für die *tert*-Butylgruppen erst bei -40°C aufgelöst. Man erhält zwei Singulets bei $\delta = 1.32$ und 1.34 im Verhältnis 2:1 (Tabelle 1). Ein aussagekräftiges ^{13}C -NMR-Spektrum von **9b** wurde noch nicht erhalten. Nach den bisherigen analytischen Befunden hat **9b** die in Schema 1 angegebene Struktur, wobei das Metallatom möglicherweise im schnellen Austausch mit einer der beiden $\text{P}=\text{C}$ -Bindungen wechselwirkt. Diese Strukturannahme wird durch die Ablösereaktion mit Hexachlorethan bekräftigt, die das Dewar-1,3,5-Triphosphabenzol **14** liefert (siehe unten).

Überraschend ist der Reaktionsverlauf zwischen **5a** und **1** bei höherer Temperatur. Bei ca. 80°C entsteht ein ca. 1:1-Gemisch aus dem Tetraphosphabarrelenkomplex **7a** und dem 1,3-Diphosphetkomplex **6a**, während bei ca. 140°C einheitlich **6a** in 68 % Ausbeute gebildet wird. Die spektroskopischen Daten von **6a** lassen vermuten, daß im η^4 -gebundenen 1,3-Diphosphetliganden die π -Elektronen nicht wie bei den entsprechenden 1,3-Diphosphetkomplexen von Co, Rh oder Fe^[4] vollständig delokalisiert sind. In den ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren von **6a** sind die Signale der Phosphor- bzw. Kohlenstoffatome des Vierrings im Vergleich zu denen in den Spektren der 1,3-Diphosphacyclobutadiencobalt- sowie -rhodium-Komplexe deutlich nach tieferem Feld verschoben (^{31}P : $\delta = 38-50 \rightarrow 201.7$; ^{13}C : $\delta = 108-113 \rightarrow 149.7$). Ähnliche Verschiebungen wurden beim kürzlich

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **6a**, **7a**, **8a**, **9b**, **13** und **14** [a, b].

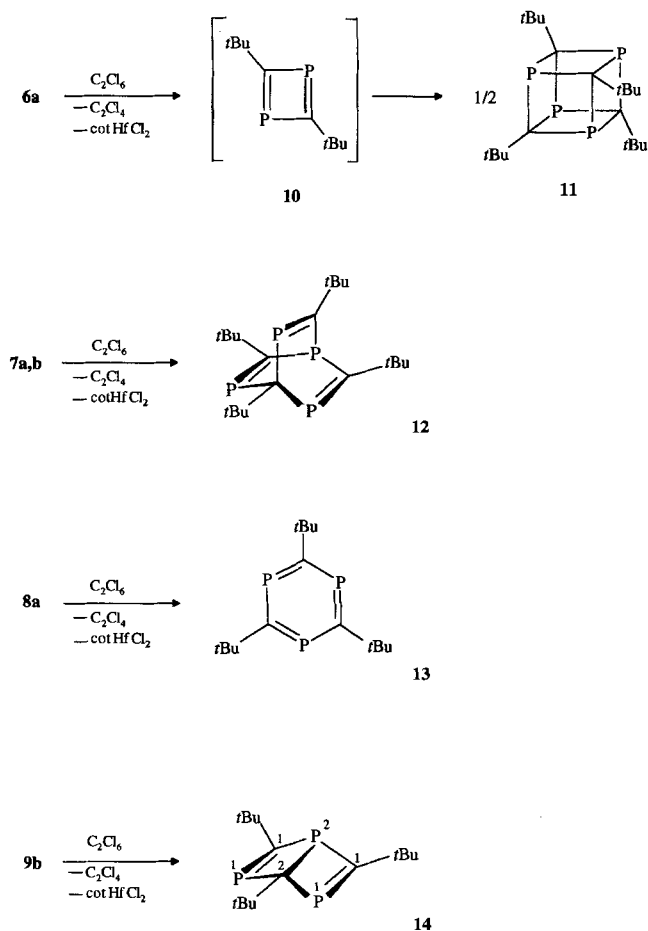
6a : ^1H -NMR: $\delta = 1.20$ (s, 18 H, <i>t</i> Bu), 6.89 (s, 8 H, cot); ^{13}C -NMR: $\delta = 149.7$ (t, $J(\text{C,P}) = 55.4$ Hz, Ring-C), 37.7 (t, $J(\text{C,P}) = 8.2$, <i>t</i> Bu), 34.5 (q, t, $J(\text{C,H}) = 125$, $J(\text{C,P}) = 5.0$ Hz, <i>t</i> Bu), 91.6 (d, $^1J(\text{C,H}) = 171$, cot); ^{31}P -NMR: $\delta = 201.7$ (s); MS (70 eV): m/z [%]: 484 (M^{+}) [80], 469 ($M^{+} - \text{CH}_3$) [100], 346 ($M^{+} - \text{C}_2\text{tBu}_2$) [51], 284 ($M^{+} - 2\text{P} \equiv \text{CrBu}$) [17]
7a [1]: ^1H -NMR: $\delta = 1.13$ (s, 18 H, <i>t</i> Bu), 1.35 (s, 9 H, <i>t</i> Bu), 1.50 (s, 9 H, <i>t</i> Bu), 6.39 (s, 8 H, cot); ^{13}C -NMR: $\delta = 216.6$ ($J(\text{C,P1}) = 99.8$, $J(\text{C,P2}) = 6.9$, $J(\text{C,P3}) = 59.8$ Hz, C1), 43.6 ($J(\text{C,P1}) = 25.2$, $J(\text{C,P3}) = 22.7$ Hz, <i>t</i> Bu an C1), 35.4 ($^1J(\text{C,H}) = 126$, $J(\text{C,P1}) = 14.8$, $J(\text{C,P3}) = 8.7$ Hz, <i>t</i> Bu an C1), 74.1 ($J(\text{C,P2A}) + J(\text{C,P2B}) = 101.9$, $J(\text{C,P3}) = 46.1$ Hz, C2), 37.3 ($J(\text{C,P2A}) + J(\text{C,P2B}) = 20.9$, $J(\text{C,P3}) = 12.6$ Hz, <i>t</i> Bu an C2), 35.7 ($^1J(\text{C,H}) = 125$, $J(\text{C,P2A}) + J(\text{C,P2B}) = J(\text{C,P3}) = 10.0$ Hz, <i>t</i> Bu an C2), 34.9 ($J(\text{C,P1}) = 84.9$, $J(\text{C,P2}) = 71.4$, $J(\text{C,P3}) = 3.8$ Hz, C3), 37.2 ($J(\text{C,P1}) = 21.2$, $J(\text{C,P2}) = 12.0$, $J(\text{C,P3}) = 3.1$ Hz, <i>t</i> Bu an C3), 31.2 ($^1J(\text{C,H}) = 126$, $J(\text{C,P1}) = 12.0$, $J(\text{C,P2}) = 4.8$ Hz, <i>t</i> Bu an C3); ^{31}P -NMR: $\delta = 283.2$ ($J(\text{P1,P2}) = 8.1$, $J(\text{P1,P3}) = 7.3$ Hz, P1), -134.2 ($J(\text{P2,P3}) = 23.4$, $J(\text{P2,P1}) = 8.1$, $J(\text{P2,P3}) = 23.4$ Hz, P2), -140.7 ($J(\text{P3,P1}) = 7.3$, $J(\text{P3,P2}) = 23.4$ Hz, P3); MS (70 eV): m/z [%]: 684 (M^{+}) [15], 627 ($M^{+} - \text{tBu}$) [14], 402 ($\text{P} \equiv \text{CrBu}$) ⁺ + H_2] [70], 262 [46], 231 [86], 169 [87], 131 [58], 41 [100]
8a : ^1H -NMR (-30°C): $\delta = 0.81$ (s, 9 H, <i>t</i> Bu), 1.35 (s, 18 H, <i>t</i> Bu), 6.60 (s, 8 H, cot); ^1H -NMR ($+60^{\circ}\text{C}$): $\delta = 1.17$ (s, 27 H, <i>t</i> Bu), 6.5 (s, 8 H, cot); ^{13}C -NMR (-30°C): $\delta = 139.3$ (dt, $J(\text{C,P}) = 74$, $J(\text{C,P}) + J(\text{C,P}) = 69.4$ Hz, Ring-C), 93.8 (t, $J(\text{C,P}) = 59.4$ Hz, Ring-C), 40.1 ($J(\text{C,P}) = 18.9$, $J(\text{C,P}) + J(\text{C,P}) = 22.0$ Hz, <i>t</i> Bu), 35.1 ($^1J(\text{C,H}) = 125$ Hz, <i>t</i> Bu), 38.7 ($J(\text{C,P}) = 9.5$ Hz, <i>t</i> Bu), 30.8 ($^1J(\text{C,H}) = 125$, $J(\text{C,P}) = 7.4$ Hz, <i>t</i> Bu), 95.5 ($^1J(\text{C,H}) = 171$ Hz, cot); ^{31}P -NMR (-30°C): $\delta = 357.1$ (t, $J(\text{P,P}) = 43.8$, 2P), 17.3 (d, 1P); MS (70 eV): m/z [%]: 584 (M^{+}) [38], 515 ($M^{+} - \text{CrBu}$) [19], 469 ($M^{+} - \text{P} \equiv \text{CrBu} - \text{Me}$) [19], 446 ($M^{+} - \text{C}_2\text{tBu}_2$) [100], 346 [68], 299 [26]
9b : ^1H -NMR (-40°C): $\delta = 0.49$ (s, 18 H, SiMe ₃), 1.32 (s, 18 H, <i>t</i> Bu), 1.34 (s, 9 H, <i>t</i> Bu), 6.46 und 6.72 (m, 4 H, AA'BB'-Spinsystem, $^3J(\text{H,H}) = 11.3$, $^4J(\text{H,H}) = 1.2$ Hz, cot), 6.84 (s, 2 H, cot); ^{31}P -NMR: $\delta = 263$ (br., 2P), 140 (br., 1P); MS (70 eV): m/z [%]: 728 (M^{+}) [1], 590 ($M^{+} - \text{tBu}_2\text{C}_2$) [6], 300 ($\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2^{+}$) [84], 175 (cotSiMe ₃) [89], 73 (SiMe ₃ ⁺) [100]
13 : ^1H -NMR: $\delta = 1.71$ (s, <i>t</i> Bu); ^{13}C -NMR (^1H): $\delta = 211.8$ (X-Teil eines A ₂ BX-Spinsystems, $ J(\text{P,P}) = 8.0$, $^1J(\text{P,C}) = \pm 77.0$, $^3J(\text{P,C}) = \pm 15.2$, ($\nu_A - \nu_B$) = ± 10.2 Hz (aus Iteration), Ring-C), 44.5 (A ₂ BX-Spinsystem, $ J(\text{P,P}) = 8.1$, $^2J(\text{P,C}) = \pm 24.5$, $^4J(\text{P,C}) = \pm 1.6$, ($\nu_A - \nu_B$) = ± 0.7 Hz (aus Iteration), <i>t</i> Bu), 36.1 ($^1J(\text{P,P}) = 8.0$, $^3J(\text{P,C}) = \pm 14.5$, $^2J(\text{P,C}) = \pm 1.1$, ($\nu_A - \nu_B$) = ± 0.1 Hz (aus Iteration), <i>t</i> Bu); ^{31}P -NMR: $\delta = 232.6$ (s); MS (70 eV): m/z [%]: 300 (M^{+}) [39], 169 ($\text{PC}_2\text{tBu}_2^{+}$) [100], 100 ($\text{P} \equiv \text{CrBu}^{+}$) [32]
14 : ^1H -NMR: $\delta = 1.34$ (s, 18 H, <i>t</i> Bu), 1.40 (s, 9 H, <i>t</i> Bu); ^{13}C -NMR: $\delta = 236.7$ (ddd, $^1J(\text{C,P}) = 55.9$, 47.5, $^3J(\text{C,P}) = 20.0$ Hz, C1), 39.5 (dt, $^2J(\text{C,P}) = 6.8$, $^4J(\text{C,P}) = 3.4$ Hz, <i>t</i> Bu an C1), 32.1 (dt, $^3J(\text{C,P}) = 5.4$, $^5J(\text{C,P}) = 4.4$ Hz, <i>t</i> Bu an C1), 46.6 (dt, $^1J(\text{C,P}) = 39.8$, 28.0, C2), 35.3 (dt, $^2J(\text{C,P}) = 6.7$, 1.8 Hz, <i>t</i> Bu an C2), 28.5 (pseudo-q, $^3J(\text{P,C}) = 7.2$ Hz, <i>t</i> Bu an C2); ^{31}P -NMR: $\delta = 336.8$ (d, $^2J(\text{P,P}) = 23.5$ Hz, P1), 93.6 (t, $^2J(\text{C,P}) = 23.5$ Hz, P2); MS (70 eV): m/z [%]: 300 (M^{+}) [42], 200 ($M^{+} - \text{P} \equiv \text{CrBu}$) [30], 169 ($\text{PC}_2\text{tBu}_2^{+}$) [100], 100 ($\text{P} \equiv \text{CrBu}^{+}$) [30]

[a] ^1H -NMR (TMS): 300 MHz (**6a**–**8a**), 400 MHz (**9b**, **13**, **14**); ^{13}C -NMR (TMS): 100.6 MHz; ^{31}P -NMR (85proz. H_3PO_4): 162.0 MHz; Lösungsmittel: [D_6]THF (**6a**, **8a**, **13**), [D_8]Toluol (**7a**, **14**), CD_2Cl_2 (**9b**); MS: Varian-CH5. [b] Zur Numerierung der C- und P-Atome siehe Schema 1 und 2.

hergestellten η^8 -Cyclooctatetraen(η^4 -di-*tert*-butyl-1,3-diphosphet)titan festgestellt^[11]. Durch eine Kristallstrukturanalyse dieser Verbindung wurde unsere Vermutung bestätigt: Im komplexgebundenen 1,3-Diphosphet alternieren die P-C-Bindungslängen (1.748 und 1.828 Å)^[11]. Eine Lokalisierung der π -Elektronen im 1,3-Diphosphetliganden von **6a** sollte demnach eine schwächere Wechselwirkung mit dem Metallatom zur Folge haben.

Eine experimentelle Überprüfung der Reaktivität von **6a** gegenüber Hexachlorethan ergab, daß aus **6a** durch eine Redoxreaktion schon bei Raumtemperatur das 1,3-Diphosphet **10** freigesetzt werden kann. Dies ist bisher mit keinem der zahlreichen bekannten η^4 -1,3-Diphosphetkomplexen^[3,4,11] gelungen. Allerdings ist **10**, wie erwartet, so instabil, daß es weder isoliert, noch spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Einziges isolierbares Reaktionsprodukt ist das Tetraphosphacuban **11**^[12], das aus **10** über eine Folge von [4 + 2]- und [2 + 2]-Cycloadditionen^[2b] in 34 % Ausbeute gebildet wird (Schema 2).

Damit weist **6a** gegenüber Hexachlorethan die gleiche Reaktivität auf wie der kürzlich beschriebene Cyclooctatetraen(tetra-



Schema 2. Freisetzung der Phosphorheterocyclen 10–14.

phosphabarrelen)zirkonium-Komplex **3**^[1] und die beiden hier erstmals beschriebenen Tetraphosphabarrelenhafnium-Komplexe **7a** und **7b**. In allen drei Fällen werden zwei an das Metallatom π -gebundene Doppelbindungen unter Oxidation des Metalls zu $[(\text{cot})\text{MCl}_2]$ und Reduktion des Hexachlormethans zum Tetrachlorethylen freigesetzt. Aus **7a** und **7b** wird so, wie kürzlich für den Tetraphosphabarrelenzirkonium-Komplex **3** beschrieben^[1], das 1,3,5,7-Tetraphosphabarrelen **12** in über 80 % Ausbeute erhalten (Schema 2).

Von **12**, das bereits anhand seiner spektroskopischen Daten zweifelsfrei identifiziert wurde^[1], gelang es nun auch, geeignete Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse zu züchten (Abb. 1)^[13].

Auch die beiden Trimerkomplexe **8a** und **9b** reagieren mit Hexachlorethan bereitwillig bei Raumtemperatur. So konnten mit **13** und **14** erstmals je eine Verbindung aus der Klasse der 1,3,5-Triphosphabenzole und der der Dewar-1,3,5-Triphosphabenzole hergestellt und charakterisiert werden. Aus **8a** erhält man das Triphosphabenzol **13** nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur in 53 % Ausbeute als schwach gelbes, mikrokristallines Pulver. Unter ähnlichen Bedingungen entsteht aus **9b** das Dewar-Triphosphabenzolderivat **14** in 70 % Ausbeute in Form orangefarbener Mikrokristalle. Beide Verbindungen sind unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss bei Raumtemperatur stabil. Eine Isomerisierung von **14** zu **13** lässt sich durch Erhitzen auf 90 °C erreichen: Nach 5 h hat sich **14** zu 20 % in **13** umgelagert. Bei den Grundkörpern ist das Triphosphabenzol um 25 kcal mol⁻¹ stabiler als das Dewar-Triphosphabenzol^[14].

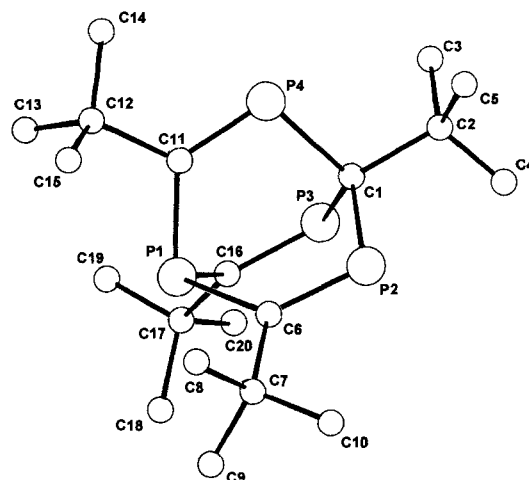


Abb. 1. Struktur von **12** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: P1-C6 1.862(1), P1-C11 1.851(1), P1-C16 1.858(1), P2-C1 1.877(1), P2-C6 1.671(1), P3-C1 1.871(1), P3-C16 1.667(1), P4-C1 1.869(1), P4-C11 1.668(1); C16-P1-C11 100.1(1), C16-P1-C6 98.8(1), C11-P1-C6 99.9(1), C6-P2-C1 104.7(1), C16-P3-C1 104.4(1), C11-P4-C1 104.5(1), P4-C1-P3 110.6(1), P4-C1-P2 110.0(1), P3-C1-P2 109.1(1), P2-C6-P1 122.3(1), P4-C11-P1 122.8(1), P3-C16-P1 122.8(1).

Die Strukturen der beiden neuen Verbindungen **13** und **14** wurden massenspektrometrisch sowie ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-spektroskopisch zweifelsfrei bestimmt. In den Massenspektren beider Verbindungen tritt ein Signal bei m/z 300 für das Molekülion auf; die Spektren von **13** und **14** unterscheiden sich nur geringfügig in den Intensitäten der Fragment-Ionen-Signale (Tabelle 1). Die unterschiedlichen Strukturen von **13** und **14** werden in deren ³¹P-NMR-Spektren deutlich: Im Spektrum von **13** tritt ein Singulett bei $\delta = 232.6$ für alle drei Phosphoratome und in dem von **14** ein Dublett bei $\delta = 336.8$ ($J_{\text{P-P}} = 23.5$ Hz) für die beiden ungesättigten Phosphoratome P1 sowie ein Triplett bei $\delta = 93.6$ für das Brückenkopfphosphoratom P2 auf (Atomnummerierung siehe Schema 2). Alle NMR-Signale liegen im erwarteten Bereich^[1,6,15]. Vervollständigt wird die Strukturbestimmung von **13** und **14** durch deren ¹³C-NMR-Spektren: Die Ringkohlenstoffatome von **13** ergeben ein Signal bei $\delta = 211.8$, dessen Kopplungsmuster dem X-Teil eines A₂BX-Spinsystems entspricht (Tabelle 1). Für die unterschiedlich gebundenen Kohlenstoffatome des Bicyclus **14** treten ein Multipllett für die beiden sp²-Kohlenstoffatome C1 bei $\delta = 236.7$ ($^1J_{\text{C-P}} = 55.9$ und 47.5 Hz, $^3J_{\text{C-P}} = 20$ Hz), das sich annähernd als Signal erster Ordnung (ddd) analysieren lässt, und ein Triplett von Dubletts bei $\delta = 46.6$ ($^1J_{\text{C-P}} = 39.8, 28.0$ Hz) für das Brückenkopfkohlenstoffatom C2 auf. Die chemischen Verschiebungen der C-Atome der *tert*-Butylgruppen bedürfen ebenso wenig einer Erklärung wie deren Signale in den ¹H-NMR-Spektren (ein Signal für **13** und zwei Singulets im Verhältnis 2:1 für **14**; Tabelle 1).

Das freie 1,3,5-Triphosphinin **13** ist nach seinen NMR-Spektren (¹H, ¹³C, ³¹P) ein π^6 -Heteroaren. Seine Verwandtschaft zu den vielen bekannten Phosphininen^[16] und den beiden kürzlich hergestellten 1,3-Diphosphininen^[15] ist unverkennbar. Ein 1,4-Diphosphinin, 2,3,5,6-Tetrakis(trifluormethyl)-1,4-diphosphinin, konnte bisher nur in Lösung nachgewiesen werden; NMR-spektroskopische Daten von dieser Verbindung sind nicht bekannt^[17]. Die spektroskopischen Daten eines schon länger bekannten 1,3,5,7-Tetraphosphinins unterscheiden sich deutlich von denen der Verbindung **13**^[18].

Die NMR-Spektren des Dewar-1,3,5-Triphosphabenzols (Dewar-1,3,5-Triphosphinin) **14** ähneln denen des Dewar-1-Phosphinins^[19] und des Dewar-2-Phosphinins^[20]. Aus dem Rahmen fällt nur die Lage des Signals des Brückenkopfphos-

phoratoms P2, das bei **14** deutlich tieffeldverschoben ist. Eine ähnliche Lage ($\delta = 84.4$) weist allerdings das entsprechende Phosphoratom in einem Dewar-1,3,5-Triphosphabenzolvanadium-Komplex auf^[6].

Mit der erfolgreichen Synthese des 1,3,5-Triphosphabenzols **13** und seines Dewar-Benzol-Valenzisomers **14** ist es uns jetzt möglich, die Reaktivität dieser neuen Phosphorheterocyclen zu untersuchen. Im Vordergrund stehen dabei zunächst das Cycloadditionsverhalten und die Eigenschaften als Komplexliganden in der Übergangsmetallchemie.

Experimentelles

6a: Zu einer siedenden Lösung von 2.0 g (5.6 mmol) **5a** in 40 mL Xylol werden 1.12 g (11.2 mmol) **1**, gelöst in 10 mL Xylol, in 0.5 h getropft. Nach 0.5 h Rühren bei ca. 140 °C wird das Lösungsmittel bei 0.5 mbar entfernt, der braune Feststoff in 20 mL Pentan aufgeschlämmt, mit einer D3-Fritte abfiltriert, mit Pentan gewaschen und bei 10⁻³ mbar getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Toluol erhält man 1.83 g (68%) **6a** als braune Mikrokristalle; Schmp. 163 °C (Zersetzung).

8a: Bei -78 °C werden zu einer Lösung von 4.0 g (11.2 mmol) **5a** in 10 mL Toluol und 10 mL Pentan 3.4 g (34 mmol) **1** getropft und 18 h bei -78 °C gerührt. Die grünbraune Suspension wird bei -78 °C filtriert und der Rückstand zweimal mit je 20 mL Pentan gewaschen. Durch Umkristallisieren aus 10 mL THF erhält man 5.39 g (83%) **8a** als grüne Mikrokristalle; Schmp. ca. 138 °C (Zersetzung).

9b: Zu einer Lösung von 2.08 g (4.32 mmol) **5b** in 30 mL Et₂O werden bei 0 °C 1.3 g (13 mmol) **1** getropft. Nach 1 h wird die Reaktionslösung auf -30 °C gekühlt, die ausgefallenen grünen Kristalle werden abfiltriert und bei 10⁻³ mbar getrocknet; 2.8 g (89%) **9b**; Schmp. 107 °C (Zersetzung).

13: 0.5 g (0.86 mmol) **8a** werden in 30 mL Toluol suspendiert und bei -78 °C 0.2 g (0.86 mmol) Hexachlorethan zugegeben. In 12 h läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kommen, filtriert geringe Mengen an Feststoff ab und engt das Filtrat bei 0.5 mbar zur Trockene ein. Der Rückstand wird in 20 mL Pentan gelöst, wenig Unlösliches abfiltriert, das gelbe Filtrat auf 5 mL eingengt und auf -78 °C gekühlt. Nach 8 h sind 0.14 g (53%) **13** als gelber Feststoff ausgefallen; Schmp. 88 °C (Zersetzung).

14: Zu einer Lösung von 1.3 g (1.8 mmol) **9b** in 10 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 425 mg (1.8 mmol) Hexachlorethan gegeben und das Gemisch 2 h gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel bei 0.5 mbar, nimmt den Rückstand in 40 mL Pentan auf und filtriert unlösliche Bestandteile über Celite ab. Beim Kühlen auf -30 °C fällt noch wenig [Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraen]hafniumdichlorid aus, das ebenfalls abfiltriert wird. Das klare Filtrat wird auf ca. 20 mL eingengt, beim Abkühlen auf -30 °C fallen 380 mg (70%) **14** als orangefarbene Mikrokristalle aus; Schmp. ca. 128 °C (Zersetzung).

Eingegangen am 16. Juni 1995 [Z 8104]

Stichworte: Cyclooligomerisierungen · Hafniumverbindungen · Heterocyclen · Phosphaalkine · Phosphorverbindungen

- [1] P. Binger, G. Glaser, B. Gabor, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 114–115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 81–83.
- [2] a) P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 798–799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 764–765; b) T. Wettling, B. Geißler, R. Schneider, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *ibid.* **1992**, *104*, 761–762 bzw. **1992**, *31*, 758–759.
- [3] Übersichtsartikel: a) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327–1362; b) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484–1508; c) P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, 1. Aufl. (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 90–111; d) M. Regitz in *Organic Synthesis via Organometallics (OSM 4, Aachen)* (Hrsg.: D. Enders, H.-J. Gais, W. Keim), Vieweg, Wiesbaden, **1993**, S. 93–113.
- [4] a) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 645–646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 644–645; b) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Raabe, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 637–645; c) P. Binger, B. Biedenbach, R. Mynott, C. Krüger, P. Betz, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1219–1221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1158–1160; d) P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737–738.
- [5] A. R. Barron, A. H. Cowley, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 907–908.
- [6] R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 957–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 908–909.
- [7] J. Haas, Diplomarbeit, Universität Bonn, **1988**.

- [8] a) G. Wilke, L. Stehling, unveröffentlicht; b) G. Wilke in *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis, Vol. 3* (Hrsg.: M. Tsutsui), Plenum, New York, **1979**, S. 1–24; c) Arbeitsvorschriften: J. Wicher, Dissertation, Universität Bochum, **1983**; d) ¹H-NMR-Spektren: R. Benn, G. Schroth, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 71–85.
- [9] a) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 16–19; b) optimiertes Verfahren: W. Rösch, V. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1645–1652.
- [10] INEPT (optimiert für ¹J(C,H) = 5 Hz, um die Magnetisierung von den Protonen der *tert*-Butylgruppe zu übertragen): Das Experiment wurde mit ¹H-Entkopplung durchgeführt. Wegen der kürzeren Delays [1/4 J(C,H) statt 1/2 J(C,H)] wurde die INEPT- der DEPT-Pulsfolge vorgezogen.
- [11] P. Binger, G. Glaser, S. Albus, C. Krüger, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [12] a) 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; b) B. Geißler, T. Wettling, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Synthesis* **1994**, 1337–1343.
- [13] Daten zur Kristallstrukturanalyse von **12**: C₂₀H₃₆P₄, *M_r* = 400.4, Kristallgröße: 0.16 × 0.30 × 0.37 mm³, *a* = 9.434(2), *b* = 17.130(3), *c* = 14.256(1) Å, β = 91.38(1)°, *V* = 2303.2 Å³, *T* = 100 K, ρ_{ber} = 1.15 g cm⁻³, μ = 3.22 cm⁻¹, *Z* = 4, monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/*n* (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, λ = 0.71069 Å, ω -2 θ -Scan, 32 698 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), (unterschiedliche Ψ -Werte), [(sin θ)/ λ]_{max} = 0.83 Å⁻¹, 10 628 unabhängige und 7427 beobachtete Reflexe [*I* ≥ 2 σ (*I*)], 361 verfeinerte Parameter; Direkte Methoden, H-Atom-Positionen gefunden und verfeinert, *R* = 0.043, *R_w* = 0.035 [*w* = 1/ σ^2 (*F_o*)], max. Restelektronendichte 0.60 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59068 angefordert werden.
- [14] M. Hofmann, P. von R. Schleyer, unveröffentlicht; V. Caliman, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2284–2286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2202–2204.
- [15] D. Böhm, F. Knöch, S. Kummer, V. Schmidt, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 251–254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 198–201.
- [16] G. Märkl in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, 1. Aufl. (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 220–257.
- [17] Y. Kobayashi, J. Kumadaki, A. Ohsawa, W. Hamana, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3715–3716.
- [18] E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann, H. Riffel, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 1213–1221.
- [19] J. Fink, W. Rösch, V.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 265–266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 280–281.
- [20] K. Blatter, W. Rösch, V.-J. Vogelbacher, J. Fink, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 67–68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 85–86.

Beeinflussung des Substitutionsverhaltens von Rhodoximen durch elektronisch gesteuerte trans-Labilisierung**

Carlos Dücker-Benfer, Renata Dreos und Rudi van Eldik*

Über Substitutionen der axialen Liganden in Alkylbis(dimethylglyoximato)rhodium(III)-Komplexen wurde bereits berichtet [Gl. (a); Hdmg = Dimethylglyoximat-Anion]^[1–6]. Die Reaktivität der Rh-Komplexe hängt dabei deutlich von der Art des Alkyliganden R ab sowie ihre Labilität von der Größe der Alkylgruppe und vom elektronischen Zustand des nichtlabilen Liganden. Bei allen Komplexen ist die Geschwindigkeit der Substitution nahezu unabhängig von der Nucleophilie des eintretenden

[*] Prof. Dr. R. van Eldik, Dipl.-Chem. C. Dücker-Benfer
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-7387
E-mail: vaneldik@anorganik.chemie.uni-erlangen.de
Prof. Dr. R. Dreos
Università di Trieste, I-34127 Triest (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie, von MURST und von der Max-Buchner-Forschungstiftung gefördert.