

# Protonierung einer linearen, Oxo-verbrückten Dieisen-Einheit ohne Rehybridisierung des verbrückenden Sauerstoffatoms: Struktur des ( $\mu$ -Hydroxy)bis(tetraphenyl- porphyrinato)eisen(III)-Kations\*\*

Daniel R. Evans, Rajeev S. Mathur, Kristel Heerwegh,  
Christopher A. Reed\* und Zuwei Xie

Oxo- und Hydroxy-verbrückte Dieisen-Einheiten sind als aktive Zentren in biologischen Systemen weitverbreitet. Es hat daher nicht an Versuchen gemangelt, ihr chemisches Verhalten zu verstehen.<sup>[1]</sup> Die Umwandlung einer Oxo- in eine Hydroxybrücke ist ein notwendiger oder postulierter Schritt in den Reaktionen einer großen Zahl von Eisen- und Kupfer-haltigen Redoxenzymen, besonders den Oxidasen,<sup>[2]</sup> und ist sogar Teil des viel einfacheren Prozesses der Disauerstoffierung in Hämerythrin.<sup>[3]</sup> Strukturänderungen, Änderungen der Spinkopplung,<sup>[4]</sup>  $pK_a$ -Werte und Protonierungsgeschwindigkeiten<sup>[5]</sup> sind dabei von besonderem Interesse. Verursacht durch  $\pi$ -Bindung und sterische Effekte tendieren einfach verbrückte M-O-M-Einheiten zu linearen Strukturen,<sup>[6]</sup> die bei Protonierung durch die Rehybridisierung des Sauerstoffatoms zunehmend gewinkelt werden.<sup>[7]</sup> Wir berichten hier über einen Dieisen(III)-Komplex, bei dem dieses Phänomen nicht auftritt. Die Protonierung der nahezu linearen  $\mu$ -Oxo-Brücke in  $[(tpp)Fe-O-Fe(tpp)]$  ( $tpp$  = Tetraphenylporphyrinat) läßt den Winkel der Brücke im wesentlichen unverändert. Das resultierende  $\mu$ -Hydroxy-verbrückte Kation,  $[(tpp)Fe-O(H)-Fe(tpp)]^+$ , ist erst das zweite bekannte Beispiel für einen Dieisen-Komplex mit einer einzelnen Hydroxy-Brücke, die nicht durch Hilfsliganden gestützt wird.<sup>[7]</sup> Zwei weitere erwähnenswerte Merkmale sind die stark abgeschwächte antiferromagnetische Kopplung und die für den Protonentransfer dieser starken Säure auf der NMR-Zeitskala geringe Geschwindigkeit des Selbst austausches.

Die Synthese des Hydroxy-verbrückten Kations  $[(tpp)Fe-O(H)-Fe(tpp)]^+$  durch Protonierung aus dem  $\mu$ -Oxo-Vorläufer erfordert eine starke Brønsted-Säure mit einem sehr schwach koordinierenden Gegenion. Die Unzulänglichkeit wasserfreier Säuren wie „Teflinsäure“ ( $HOFeF_5$ ) wird durch die Bildung von Spezies mit koordiniertem Anion wie  $[Fe(OTeF_5)(tpp)]$  belegt.<sup>[8]</sup> Die Bildung von Bis(Solvens)-Komplexen wie  $[Fe(H_2O)_2(tpp)]$   $[ClO_4]^-$  aus wäßriger Perchlorsäure<sup>[9]</sup> zeigt die zusätzliche Problematik, Reaktionsbedingungen zu finden, welche die Koordination von Solvensmolekülen ausschließen. Die am schwächsten koordinierenden, derzeit verfügbaren Anionen sind Hexahalogenocarborane  $CB_{11}H_6X_6^-$  ( $X = Cl, Br, I$ )<sup>[10]</sup> und das Tetraphenylborat-Ion mit perfluorierten Phenylgruppen,  $F_{20}BPh_2^-$ .<sup>[11]</sup> Im Fall der Carboran-Anionen können die isolierbaren Säuren  $[H_9O_4]^+ [CB_{11}H_6X_6]^-$ <sup>[12]</sup> zur Protonierung von  $[(tpp)Fe-O-Fe(tpp)]$  in halogenierten aromatischen Solventien verwendet werden. Alternativ kann ein stark Brønsted-saures Medium auch durch die Solvolyse des „nackten“ Kations

$[(tpp)Fe]^+ [13]$  in aromatischen Solventien erhalten werden. In der Praxis lassen sich durch Umkristallisieren der Salze dieses Aren-solvatisierten Kations aus Toluol in Gegenwart von einem Äquivalent Wasser die  $\mu$ -Hydroxy-Dimere in sehr guten Ausbeuten herstellen. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle, die gute Datensätze lieferten, waren mit beiden Gegenionen zugänglich. Mit dem Hexachlorcarboran-Gegenion wurde **1** und mit dem  $[F_{20}BPh_2]^-$ -Gegenion **2** erhalten.<sup>[14]</sup> Abbildung 1 zeigt eine perspektivische Ansicht des  $\mu$ -Hydroxy-Kations in **1**.

$[(tpp)Fe-O(H)-Fe(tpp)] [CB_{11}H_6Cl_6] \cdot Toluol$  **1**

$[(tpp)Fe-O(H)-OFe(tpp)] [F_{20}BPh_2] \cdot 3 Toluol$  **2**

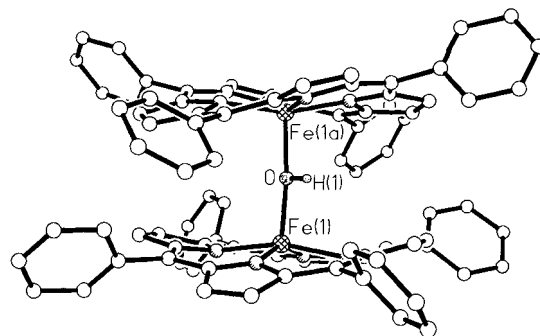


Abb. 1. Perspektivische Ansicht des  $\mu$ -Hydroxy-verbrückten Kations  $[(tpp)Fe-O(H)-Fe(tpp)]^+$  in der Kristallstruktur des  $CB_{11}H_6Cl_6^-$ -Salzes **1**.

Die entscheidenden strukturellen Eigenschaften des  $\mu$ -Hydroxy-Kations aus den zwei unabhängigen Untersuchungen sind den Daten der analogen  $\mu$ -Oxo Verbindung in Tabelle 1 gegenübergestellt. Bemerkenswert ist hierbei, daß sich der Fe-O-Fe-Winkel von  $176.1(2)^\circ$  beim  $\mu$ -Oxo Dimer<sup>[15]</sup> unter Protonierung zu **1** nur unwesentlich um  $3^\circ$  ändert und in **2** nur um  $7^\circ$

Tabelle 1. Vergleich der Eigenschaften von  $\mu$ -Oxo- und  $\mu$ -Hydroxy-Eisen(III)-Tetraphenylporphyrin-Dimeren.

	$[(tpp)Fe-O-Fe(tpp)]$	<b>1</b>	<b>2</b>
Fe-O-Fe $^\circ$	176.1(2)	173.6(5)	169.2(1)
Fe-O [Å]	1.759(1)	1.92(3)	1.821(8)
Fe-N [Å] [a]	2.081(3) Å	2.000(17) Å	2.047(5)
Fe...Ctp [Å]	0.54	0.36(1)	0.40(2)
Spinzustand	$S = 5/2$	$S = 3/2, 5/2$	$S = 3/2, 5/2$
$\delta^1 H_{pyr}$ ( $[D_8]Toluol$ ) [b]	13.8	-42	-42
$J [cm^{-1}]$	-135	$0 \pm 3$	$0 \pm 3$

[a] Durchschnittswerte. [b] pyr = Pyrrolring.

kleiner ist. Im einzigen anderen bekannten Beispiel eines einfach verbrückten  $\mu$ -Hydroxy-Eisen(III)-Dimers,  $[(oep)Fe-O(H)-Fe(oep)]^+$  ( $oep$  = Octaethylporphyrinat), ist der Winkel mit  $146.2(2)^\circ$  um ca.  $30^\circ$  spitzer.<sup>[7]</sup> Die Ursache für diesen Effekt muß im sterischen Anspruch der tpp-Phenylringe liegen. Trotz der gestaffelten Anordnung der Phenylringe (Abb. 2) steht den Porphyrinringen nur wenig Raum zur Verfügung, um sich nach außen zu wölben, wenn ein kurzer Fe-O(H)-Fe-Abstand aufrechterhalten wird. Im entsprechenden Mangankomplex ist der Abstand der Porphyrinringe größer, und der Brückenwinkel beträgt  $160.4(8)^\circ$ .<sup>[16]</sup> Die Fe-O-Bindungslänge zeigt die erwartete Aufweitung von 1.759(1) Å im  $\mu$ -Oxo-Komplex auf durch-

[\*] Prof. C. A. Reed, Dr. D. R. Evans, R. S. Mathur, Dr. K. Heerwegh

Department of Chemistry  
University of Southern California  
Los Angeles, CA 90089-0744 (USA)  
Telefax: Int. + 213/740-0930  
E-mail: careed@usc.edu

Prof. Z. Xie  
Department of Chemistry  
The Chinese University of Hong Kong  
Shatin, N.T., Hong Kong

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 23851) und von der National Science Foundation (CHE 9407284) gefördert.

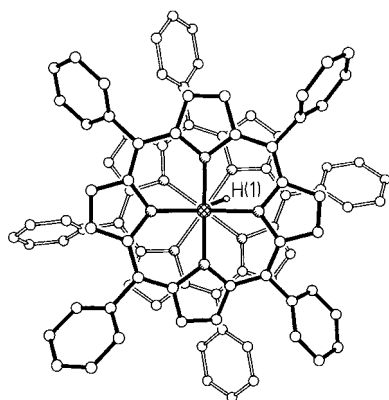


Abb. 2. Ansicht des  $\mu$ -Hydroxy-verbrückten Kations  $[(tpp)Fe-O(H)-Fe(tpp)]^+$  in **1** entlang der Fe-O(H)-Fe-Achse. Eine ähnliche gestaffelte Anordnung der tpp-Ringe und der Anordnung des Wasserstoffatoms wird in **2** beobachtet.

durch die Protonierung, erklärt werden. Die kürzeren Fe-N- und Fe $\cdots$ Ctp-Abstände in der Hydroxy-Verbindung (Tabelle 1), wie auch der Wert für  $\delta_{pyr}$  bei  $-42$  im Hochfeldbereich des  $^1H$ -NMR-Spektrums und die große Quadrupolaufspaltung im Mößbauer-Spektrum bei Raumtemperatur ( $\Delta E_Q = 3.29 \pm 0.06$  mm s $^{-1}$  für **1**) belegen eindeutig einen gemischten Spinzustand der Hydroxyverbindung ( $S = 3/2, 5/2$ ).<sup>[17, 18]</sup> Instrukтив erscheint ein Strukturvergleich mit anderem Komplex mit fünffach koordiniertem Eisen wie dem Perrhenat-Komplex  $[Fe(OReO_3)(tpp)]$ , mit Fe-N = 2.059 Å und Fe-Ctp = 0.48 Å, wo ein gemischter Spinzustand beobachtet wird.<sup>[19]</sup> Die kleineren Werte dieser Parameter in **1** und **2** deuten auf einen etwas stärker ausgeprägten Spinzustand von  $S = 3/2$  hin. Offensichtlich erzeugt die Hydroxybrücke ein schwächeres axiales Ligandenfeld als die Oxobrücke. Eine Folge der längeren Fe-O-Bindungen und des Wechsels im Spinzustand ist die Abschwächung der antiferromagnetischen Kopplung von  $J \sim -135$  cm $^{-1}$  im  $\mu$ -Oxo-Dimer<sup>[20]</sup> auf nahezu Null im  $\mu$ -Hydroxy-Komplex. Die Werte für die magnetische Suszeptibilität im Temperaturbereich von 4–300 K für **1** und **2** ergeben bei den Auftragungen von  $\mu_{eff}$  gegen die Temperatur ausnahmslos Kurven ohne Wendepunkte und sind in der Größenordnung sehr nahe bei monomeren Spezies mit  $S = 3/2, 5/2$ -Spin. Dies setzt eine obere Grenze von wenigen cm $^{-1}$  für die Größe der magnetischen Kopplungskonstante  $|J|$ .<sup>[21]</sup>

Das Proton der Hydroxybrücke wurde in beiden Kristallstrukturanalysen mit einem O-H-Abstand von ca. 0.97 Å und einem Fe-O-H-Winkel nahe 90° lokalisiert. Diese Anordnung ist offenbar auf sterische Effekte zurückzuführen, obwohl auch eine schwache H-Bindung zu den Porphyrinato-N-Atomen eine Rolle spielen kann (N $\cdots$ H = 2.48–2.51 Å; Abb. 2).

In eine ausgeprägt hydrophobe Umgebung eingebettet und an ein ungewöhnlich hybridisiertes Sauerstoffatom gebunden ist der acide Charakter des  $\mu$ -Hydroxy-Protons sowohl unter thermodynamischen als auch kinetischen Gesichtspunkten von Interesse, da eine konzeptionelle Parallele zu aciden, in Proteinstrukturen eingebetteten Protonen nahe liegt. Die Bestimmung eines  $pK_a$ -Wertes in einem für solche Messungen geeigneten Solvens (z. B. CH $_3$ CN, Dimethylsulfoxid (DMSO)) wird durch die Neigung derartiger Solvensmoleküle, als Liganden zu fungieren, erschwert. Die chemische Verschiebung von  $\delta = 11.6$  des  $^2H$ -NMR-Signals der Hydroxygruppe von **1** oder **2** in Brombenzol kann nicht als Kriterium zur Bestimmung der Acidität verwendet werden, da der Paramagnetismus der Eisenzentren zur chemischen Verschiebung beiträgt. Trotzdem kann der Aciditätsbereich mit H $_3$ O $_4^+$  in einem wasserfreien aromatischen Solvens, welches die konjugierte  $\mu$ -Oxo-Base protoniert, und mit H $^+$  in einem Zweiphasensystem aus einer aromatischen Verbindung und Wasser eingegrenzt werden. Bei Zugabe eines Tropfens Wasser zu einer Lösung der  $\mu$ -Hydroxy-Spezies in Brombenzol wird diese deprotoniert.

Nach kinetischen Betrachtungen sollte das Ausbleiben einer Winkeländerung am Sauerstoffatom bei der Protonierung/Deprotonierung zu einem schnellen Protontransfer beitragen.<sup>[5]</sup> Die Eisenatome müssen sich jedoch beim Protonentransfer um  $\sim 0.15$  Å bewegen, was eine Verringerung der Geschwindigkeit zur Folge haben wird. Experimentell konnte auf der  $^1H$ -NMR-Zeitskala kein Protonenaustausch zwischen dem  $\mu$ -Oxo- und dem  $\mu$ -Hydroxy-Komplex beobachtet werden. In  $[D_5]$ Brombenzol können bei 25 °C in einer Mischung der beiden Komplexe getrennte Signale für die Pyrrolringe beobachtet werden, deren chemische Verschiebungen gegenüber denen der einzelnen gemessenen Komponenten unverändert sind ( $\delta = 13.8$  und  $-42$ ). Dies spiegelt wahrscheinlich die aufgrund sterischer Effekte unmögliche Annäherung einer protonierten Fe-O(H)-Fe Einheit an eine unprotonierte Fe-O-Fe-Einheit wider. Spuren an kleineren Protonenüberträgern wie Hydroniumionen, die selbst in getrockneten Lösungsmitteln unvermeidbar sind, bewirken offensichtlich ebenfalls keinen Protonenaustausch bezüglich der NMR-Zeitskala. Diese Experimente lassen vermuten, daß die Art des Protonenüberträgers und die Zugänglichkeit der Base zusammen mit strukturellen und elektronischen Barrieren bei der Reorganisation betrachtet werden müssen, um die langsamen Protonentransfargeschwindigkeiten zu erklären. Wegen des großen Interesses in der Bioanorganischen Chemie an Protonentransfargeschwindigkeiten<sup>[22, 23]</sup> und der Möglichkeit, daß Komplexe wie  $[(tpp)Fe-O(H)-Fe(tpp)]^+$  die verschiedenen Beiträge aufzutrennen helfen, verdienen diese Aspekte eingehendere Untersuchungen.

Eingegangen am 18. November 1996,  
veränderte Fassung am 24. Februar 1997 [Z 9786]

**Stichworte:** Acidität • Bioanorganische Chemie • Carborane • O-Liganden • Porphyrinoide

- [1] D. M. Kurtz, Jr. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 585–606; L. Que, Jr., A. E. True, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 97–200; U. Bossek, H. Hummel, T. Weghermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2885–2888; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2642–2645.
- [2] M. J. Scott, H. H. Zhang, S. C. Lee, B. Hedman, K. O. Hodgson, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 568–569; S. Fox, A. Nanthakumar, M. Wikström, K. D. Karlin, N. J. Blackburn, *ibid.* **1996**, *118*, 24–34.
- [3] R. E. Stenkamp, L. C. Sieker, L. H. Jensen, J. D. McCallum, J. Sanders-Loehr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1985**, *82*, 713–716.
- [4] P. Knopp, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4061–4066.
- [5] K. W. Kramarz, J. R. Norton, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 1–65.
- [6] K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *12*, 1–35.
- [7] W. R. Scheidt, B. Cheng, M. K. Safo, F. Cukiernik, J.-C. Marchon, P. G. Debrunner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4420–4421.
- [8] P. J. Kellett, M. J. Pawlik, L. F. Taylor, R. G. Thompson, M. A. Levstik, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 440–447.
- [9] M. E. Kastner, W. R. Scheidt, T. Mashiko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 666–667.
- [10] a) Z. Xie, T. Jelinek, R. Bau, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1907–1913; b) Z. Xie, J. Manning, R. W. Reed, R. Mathur, P. D. W. Boyd, A. Benesi, C. A. Reed, *ibid.* **1996**, *118*, 2922–2928.
- [11] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1074–1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1025–1027.
- [12] Z. Xie, R. Bau, C. A. Reed, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5403–5404.
- [13] Z. Xie, R. Bau, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2566–2567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2433–2434.
- [14] Kristalldaten von **1** (**2**): purpurfarben,  $0.3 \times 0.3 \times 0.4$  mm $^3$  ( $0.4 \times 0.3 \times 0.4$  mm $^3$ ), monoklin,  $P2_1(1)/c$  (triklin,  $P\bar{1}$ ),  $a = 17.550(4)$ ,  $b = 23.381(7)$ ,  $c = 22.372(6)$  Å ( $a = 16.491(2)$ ,  $b = 17.928(3)$ ,  $c = 20.601(3)$  Å),  $\beta = 110.69(2)^\circ$  ( $\alpha = 109.52(1)$ ,  $\beta = 105.45(1)$ ,  $\gamma = 104.12(1)^\circ$ ),  $V = 8588(4)$  Å $^3$  ( $V = 5148(2)$  Å $^3$ ),  $\rho_{\text{ber.}} = 1.389$  g cm $^{-3}$  für  $Z = 4$  ( $\rho_{\text{ber.}} = 1.490$  g cm $^{-3}$  für  $Z = 2$ ),

$\mu = 4.856 \text{ mm}^{-1}$  ( $3.096 \text{ mm}^{-1}$ ). Datensammlung:  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ ,  $1.54178 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ -Scan ( $\omega$ -Scan)  $153 \text{ K}$  ( $173 \text{ K}$ ),  $2\theta_{\text{max}} = 104.5^\circ$  ( $2\theta_{\text{max}} = 104.0^\circ$ ),  $10\,624$  ( $12\,256$ ) gemessene Reflexe,  $9332$  ( $10\,766$ ) unabhängige Reflexe, Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $|F^2|$  mit  $4223$  ( $8390$ ) Reflexen mit  $I > 2\sigma(I)$  (SHELXL-93). Direkte Methoden und Differenz-Fourier-Techniken (SHELXL PLUS),  $662$  ( $818$ ) Parameter, Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scans), max.  $1.000$  ( $0.8275$ ), min  $0.105$  ( $0.4923$ ), Restelektronendichte max.  $0.599$  ( $0.912$ ),  $-0.454$  ( $-0.486$ )  $\text{e \AA}^{-3}$ ,  $R_1 = 0.010$  ( $0.068$ )  $wR_2 = 0.020$  ( $0.015$ ). Alle H-Atome auf idealisierten Positionen verfeinert mit Ausnahme des H-Atoms der Hydroxogruppe, dessen Koordinaten und Temperaturfaktoren mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert wurden. Das Carboran-Anion in **1** war über zwei Positionen fehlgeordnet, und diese Fehlordnung konnte mit einem Besetzungsgrad von  $0.88:0.12$  modelliert werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-406151 und -406152 angefordert werden.

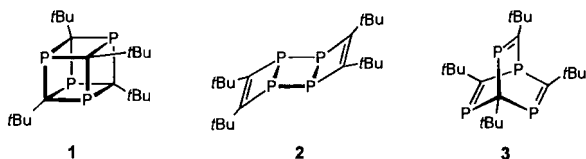
- [15] P. N. Swebston, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *41*, 671.  
 [16] B. Cheng, P. H. Fries, J.-C. Marchon, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1024–1032.  
 [17] W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 543–555.  
 [18] C. A. Reed, F. Guiset, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3281–3282.  
 [19] L.-N. Ohlhausen, D. Cockrum, J. Register, K. Roberts, G. J. Long, G. L. Powell, B. B. Hutchinson, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4886–4891.  
 [20] S. H. Strauss, M. J. Pawlik, J. Skowrya, J. R. Kennedy, O. P. Anderson, K. Spartalian, J. L. Dye, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 724–730, zit. Lit.  
 [21] G. P. Gupta, G. Lang, C. A. Reed, K. Shelly, W. R. Scheidt, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 5288–5293.  
 [22] J. M. Carroll, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8744–8745.  
 [23] T. La, G. M. Miskelly, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3613–3614.

## Tetraphosphasemibullvalen: erste Valenzisomerisierungen im Phosphaalkin-Cyclotetramer-System\*\*

Andreas Mack, Bernhard Breit, Thomas Wettling, Uwe Bergsträßer, Stefan Leininger und Manfred Regitz\*

Professor Michael Hanack zum 65. Geburtstag gewidmet

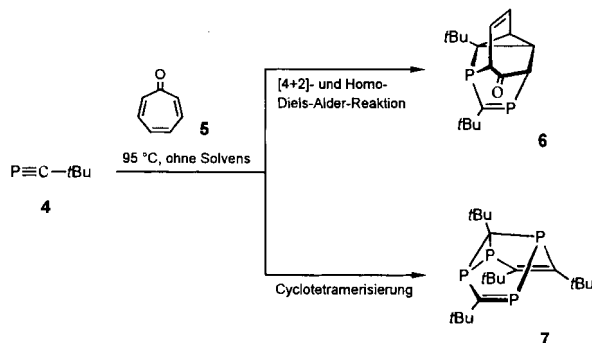
Die thermische oder Metall-initiierte Cyclooligomerisierung von Phosphaalkinen hat auf teils verblüffend einfache Weise polycyclische Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen zugänglich gemacht.<sup>[1, 2]</sup> Am besten untersucht und auch durch gezielte Synthesen in guten Ausbeuten erhältlich sind Phosphaalkin-Cyclotetramere. Als Meilensteine auf diesem Weg sind das Tetraphosphacuban **1**,<sup>[3]</sup> das Tetraphosphatricyclooctadien **2**<sup>[4]</sup> oder das Tetraphosphabarrelen **3**<sup>[5]</sup> anzusehen.



[\*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. A. Mack, Dr. B. Breit, Dr. T. Wettling, Dr. U. Bergsträßer, Dr. S. Leininger  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 Erwin Schrödinger Straße, D-67663 Kaiserslautern  
 Telefax: Int. + 631/205-3921

[\*\*] Phosphorverbindungen, 110. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Landesregierung von Rheinland-Pfalz gefördert. 109. Mitteilung: L. Nyulaszi, P. Varnai, W. Eisfeld, M. Regitz, *J. Comput. Chem.* **1997**, *18*, 609.

Hier berichten wir über ein neues Phosphaalkin-Cyclotetramer, das Tetraphosphasemibullvalen **7**. Während für **1–3** bisher keine Valenzisomerisierungen bekannt sind, kann **7** End- und Ausgangspunkt solcher Reaktionen sein.



Schema 1.

Einen Hinweis auf die Existenz des Tetraphosphasemibullvalens **7** durch thermische Cyclotetramerisierung des Phosphaalkins **4** erhielten wir sonderbarerweise bei dessen Umsetzung mit Tropone **5** bei  $95^\circ\text{C}$ , bei der in einer Sequenz von Diels-Alder- und Homo-Diels-Alder-Reaktion das Diphosphatetracyclooctadien **6** gebildet wurde (Schema 1).<sup>[6]</sup>

Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches bei  $-30^\circ\text{C}$  wurde zusätzlich noch das Tetraphosphasemibullvalen **7** als orangefarbenes Öl erhalten, das noch mit  $\leq 5\%$  ( $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch) eines weiteren neuen Phosphaalkin-Cyclotetramers verunreinigt war; ihm kommt aufgrund seiner NMR-Daten die tetracyclische Struktur **13** zu (siehe Schema 3).

Die Anwesenheit von Tropone **5** hat einen signifikanten, aber bisher noch nicht geklärten Einfluß auf das Reaktionsgeschehen. Dies geht schon daraus hervor, daß die reine Thermolyse von **4** bei  $95^\circ\text{C}$ <sup>[7]</sup> zu einer anderen Cyclotetramerenverteilung führt: Hauptprodukt nach 8 h ist nun das Tetraphosphatetracyclooctadien **13**,<sup>[8]</sup> das mit **7** und **12**<sup>[3c]</sup> im Verhältnis 55:25:20 ( $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch) gebildet wird.

Während Semibullvalen selbst bei  $-110^\circ\text{C}$  einer raschen entarteten Cope-Umlagerung unterliegt,<sup>[9]</sup> ist beim Tetraphosphasemibullvalen **7** auch bei Raumtemperatur keine Cope-Umlagerung zu erkennen. Höhere Temperaturen verbieten sich von selbst wegen der thermischen Isomerisierung zu **12** (siehe Schema 3). Die Konstitution von **7** ist durch NMR-Spektroskopie abgesichert. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum detektiert man die vier Phosphorkerne bei  $\delta = -49.0$  (P-7),  $-14.9$  (P-1),  $127.7$  (P-4) und  $332.0$  (P-3); im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum geben sich P=C- und C=C-Inkrement durch Resonanzsignale bei  $\delta = 156.8$  (C-6),  $170.5$  (C-5) und  $208.8$  (C-2) zu erkennen, während C-8 erwartungsgemäß stark hochfeldverschoben ist ( $\delta = 57.9$ ). Die Aufspaltungsmuster und auch die P,C-Kopplungen (Tabelle 1) harmonisieren mit dem Strukturvorschlag.

Mit  $[\text{W}(\text{CO})_5 \cdot \text{thf}]$  reagiert **7** unter Tetrahydrofuran-Verdrängung ausschließlich zum dunkelroten Komplex **8** (Schema 2), der thermisch stabiler ist als das unkomplexierte Molekül. Weder in Substanz noch in Lösung findet bei Raumtemperatur eine Gerüstumlagerung zum  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplex von **12** statt. Die Koordination des Metallkomplexfragmentes an P-3, dessen Resonanzsignal nur leicht hochfeldverschoben ist ( $\delta = 312.6$ ), wird durch die  $^{183}\text{W}$ -Satelliten [ $^1J(\text{P}, \text{W}) = 218.7 \text{ Hz}$ ] bewiesen (weitere NMR-Daten in Tabelle 1).