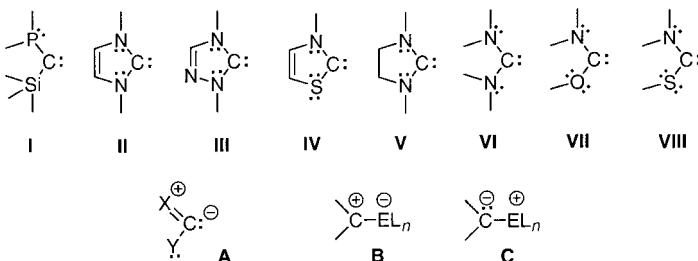


- Nature* **1996**, *379*, 557–560; b) A. Novogrodsky, A. Vanichin, M. Patya, A. Gazit, N. Osherov, A. Levitzki, *Science* **1994**, *264*, 1319–1322; c) N. Meydan, T. Grünberger, H. Dadi, M. Shahar, E. Arpaia, Z. Lapidot, J. S. Leeder, M. Freedman, A. Cohen, A. Gazit, A. Levitzki, C. M. Raiffman, *Nature* **1996**, *379*, 645–648; d) D. T. Dudley, L. Pong, S. J. Decker, A. J. Bridges, A. R. Saltiel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 7686–7689; e) R. A. Lepley, F. A. Kirkpatrick, *Arch. Biochem. Biophys.* **1996**, *331*, 141–144; f) E. Buchdunger, J. Zimmermann, H. Mett, T. Meyer, M. Myller, U. Regenass, N. B. Lydon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 2558–2562.
- [7] Für eine Übersicht siehe: K. Hinterding, D. Alonso-Díaz, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 716–780; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 688–749.
- [8] J. Kobayashi, T. Madono, H. Shigumori, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 10867–10874.
- [9] R. Kazulauskas, P. T. Murphy, R. G. Warren, R. J. Wells, J. B. Blount, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 2685–2697.
- [10] Für Synthesen von Sesquiterpenen mit der in den Nakijinoninen auftretenden diterpenoiden Grundstruktur siehe: a) A. S. Sarma, P. Chattopadhyay, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1727–1731; b) J. An, D. F. Wiemer, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8775–8779; c) S. D. Brunner, H. S. Radeke, J. A. Tallarico, M. L. Snapper, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1114–1115; d) S. Poigny, M. Guyot, M. Samadi, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5890–5894.
- [11] H.-W. Wantlick, U. Jahnke, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 3744–3752.
- [12] J. B. P. Wijnberg, L. H. D. Jenniskens, G. A. Brunekreef, A. de Groot, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 941–948.
- [13] a) F. N. Tebbe, W. G. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611–3613; b) S. H. Pine, G. S. Shen, H. Hoang, *Synthesis* **1991**, 165–166.
- [14] N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6392–6394.
- [15] L. Fitjer, U. Quabeck, *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 855–864.
- [16] H. S. Rodeke, C. A. Digits, S. D. Brunner, M. L. Snapper, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2823–2831.
- [17] a) C. O. Snyder, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 227–231; b) C. B. de Koning, R. G. F. Giles, L. S. Knight, M. L. Nisen, S. C. Yorke, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1988**, 2477–2483.
- [18] Analytische Daten von **2**: Schmp. 135°C (Hexan) [Lit. [9]: 135.5–136.0°C (Hexan)]; IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3337, 1645, 1609, 1460, 1380, 1320, 1234, 1209, 1043 cm⁻¹; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.48 (br. s, 1H), 5.85 (s, 1H), 5.12 (br. s, 1H), 3.84 (s, 3H), 2.63 (d, *J* = 13.7 Hz, 1H), 2.49 (d, *J* = 13.7 Hz, 1H), 2.06–1.97 (m, 1H), 1.92–1.83 (m, 1H), 1.63 (dt, *J* = 12.7, 3.3 Hz, 1H), 1.54 (s, 3H), 1.47–1.04 (m, 6H), 1.00 (s, 3H), 0.97 (d, *J* = 6.1 Hz, 3H), 0.92–0.88 (m, 1H), 0.84 (s, 3H); ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 182.4, 182.1, 161.8, 153.2, 144.0, 120.9, 117.6, 102.0, 56.8, 47.8, 43.1, 38.5, 37.8, 36.0, 32.3, 27.9, 27.0, 20.2, 19.8, 18.2, 17.7, 17.4; MS (EI, 70 eV, 85°C): *m/z*: 358 [M⁺], 281, 236, 191, 168; HR-MS (EI) ber. für C₂₂H₃₀O₄: 358.2144, gef.: 358.2131; $[\alpha]_D^{20}$ = +62.4 (*c* = 0.25, CHCl₃) [Lit. [9]: +64.8 (*c* = 1, CHCl₃)].
- [19] Analytische Daten von **1c**: IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3417, 1679, 1650, 1597, 1556, 1391, 1209 cm⁻¹; ¹H-NMR (500 MHz, [D₆]DMSO): δ = 7.16 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 5.34 (s, 1H), 5.06 (s, 1H), 4.21 (m, 1H), 3.82 (m, 1H), 3.78 (m, 1H), 2.43 (d, *J* = 13.5 Hz, 1H), 2.32 (d, *J* = 13.5 Hz, 1H), 2.01–1.89 (m, 3H), 1.54 (m, 1H), 1.47 (s, 3H), 1.39–1.15 (m, 4H), 1.03–0.98 (m, 2H), 0.93 (s, 3H), 0.89 (d, *J* = 7.3 Hz, 3H), 0.77 (s, 3H); MS: (–FAB, Diethanolamin-Matrix) *m/z*: 432 [M+H]⁺, $[\alpha]_D^{20}$ = +62 (*c* = 0.13, EtOH) [Lit. [8]: -73 (*c* = 0.03, EtOH)].
- [20] Das Vorzeichen des spezifischen Drehwerts, der für den Naturstoff angegeben wurde, ist tatsächlich falsch. Eine erneute Untersuchung der ursprünglich isolierten Probe ergab einen Wert $[\alpha]_D^{20}$ von +138 (*c* = 0.1, EtOH): Prof. Jun'ichi Kobayashi, Hokkaido University, Sapporo, persönliche Mitteilung.

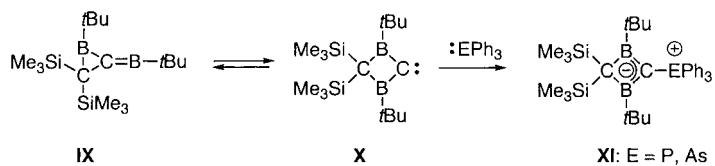
Das elektrophile Verhalten von stabilen Phosphanylcarbenen gegenüber den freien Elektronenpaaren des Phosphoratoms**

Stéphanie Goumri-Magnet, Orest Polishchuk, Heinz Gornitzka, Colin J. Marsden, Antoine Baceiredo und Guy Bertrand*

Alle der bekannten stabilen Carbene **I**–**VIII**^[1, 2] weisen zwei Heteroatomsubstituenten auf. Rechnungen zufolge^[3] werden alle diese Carbene durch Elektronenschub von den freien Elektronenpaaren der Stickstoff- oder Phosphoratome



in das formal „leere“ p_π-Orbital stabilisiert. Mit anderen Worten, die außergewöhnliche Stabilität dieser Verbindungen beruht auf dem entscheidenden Beitrag der Ylid-Form **A**. Deshalb sind die Carbene **I**–**VIII** ausgeprägt nucleophil und reagieren bereitwillig mit Lewis-Säuren zu den „inversen“ Yliden **B**^[1, 4]. Auf der anderen Seite ist bekannt, daß kurzlebige elektrophile Carbene mit Lewis-Basen zu den „normalen“ Yliden **C** reagieren. So wurden z.B. Carben-Pyridin-Addukte spektroskopisch charakterisiert und als Nachweis für die Bildung der Carbene gewertet.^[5] Die Reaktion von kurzlebigen Dihalogencarbenden mit Phosphanen dient sogar als präparative Methode zur Synthese von C-Dihalogen-Phosphoryliden.^[6] Schließlich führte die Zugabe von Triphenylphosphan oder Triphenylarsan zum Borandiylboriran **IX**, der „versteckten“ Form des elektrophilen Carbens **X**, zu den entsprechenden Yliden **XI**.^[7] Diese Reaktionen, die das freie Orbital der Singulett-Carbene einbeziehen, wurden bisher mit den stabilen Carbenen **I**–**VIII** noch nicht beobachtet.



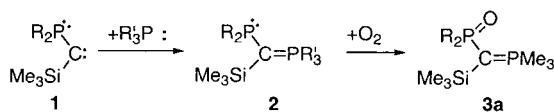
[*] Dr. G. Bertrand, Dr. S. Goumri-Magnet, Dr. O. Polishchuk, Dr. H. Gornitzka, Dr. A. Baceiredo
Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée
Université Paul Sabatier
118, route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 04 (Frankreich)
Fax: (+33) 5-61-55-82-04
E-mail: gbertran@ramses.ups-tlse.fr

Prof. C. J. Marsden
Laboratoire de Physique Quantique, IRSAMC, UMR 5626-CNRS
Université Paul Sabatier, Toulouse (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS finanziell unterstützt. O.P. dankt dem Ministère de l'Education Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche für ein Postdoktoranden-Stipendium.

Moss et al. haben gezeigt, daß – anders als Dialkoxy carbene – Carbene mit nur schwachen π -Donor-Substituenten, z.B. Acetoxypyrenylcarben, Carben/Lewis-Basen-Addukte bilden.^[8] Unter den stabilen Carbenen **I–VIII** hat nur das Phosphanyl silylcarben **I** lediglich einen π -Donor-Substituenten. Zudem wurde theoretisch^[9] und experimentell^[10] gezeigt, daß Phosphor ein schwächerer π -Donor als Stickstoff ist. Hier berichten wir, daß das stabile Carben **1** tatsächlich mit Phosphanen zu den entsprechenden Phosphorylidien reagiert; die Ausweitung dieser Reaktion auf einen Zweikernkomplex mit einer side-on-koordinierten :P=P:-Einheit wird ebenfalls beschrieben.

Die Zugabe von einem Äquivalent Phosphan bei 0 °C zu einer Lösung des Carbens **1** in Pentan führte zur sofortigen und quantitativen Bildung der Phosphorylide **2** (Schema 1).^[11] Die Kopplung des Phosphan-P-Kerns mit dem Carben-C-Kern äußerte sich durch ein AX-System im ^{31}P -NMR-Spektrum. Die Ylide **2** sind gegenüber Sauerstoff sehr empfindlich.



Schema 1. Synthese von **2** und Oxidation von **2a** zu **3a**. R = cHex₂N; R' = Me₃P (**a**), Et₃P (**b**), Me₂PhP (**c**), MePh₂P (**d**), Ph₃P (**e**).

Der Versuch der Kristallisation von **2a** führte zum entsprechenden Phosphanoxid **3a**, das in 90 % Ausbeute in Form farbloser Kristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren, isoliert wurde (Abbildung 1).^[12] Die Bildung von **2**

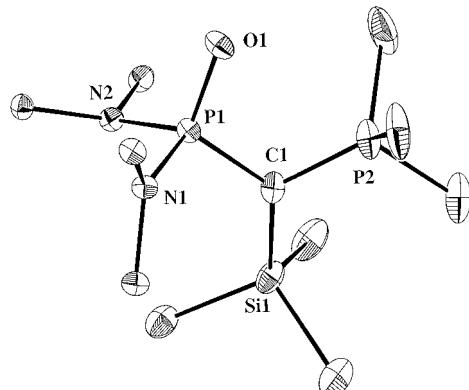
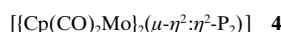


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3a** (ein Teil der Cyclohexylgruppen und Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-C1 1.755(2), P1-O1 1.4867(16), P2-C1 1.707(2), C1-Si1 1.849(2); P1-C1-P2 110.58(13), P1-C1-Si1 130.04(13), P2-C1-Si1 118.69(12).

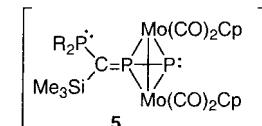
zeigt, daß **1** ein verfügbares freies Orbital am Carbenzentrum hat, wie für ein herkömmliches Singulett-Carben erwartet. Dagegen wurde gezeigt, daß das freie Elektron des durch Reduktion eines Carbens des Typs **III** gebildeten Radikal-anions nicht im Bereich des carbenartigen Zentrums lokalisiert ist, sondern im NBO-LUMO der C=N-Bindung.^[13] Dies könnte die mangelnde Reaktivität der N-heterocyclischen Carbene gegenüber Lewis-Basen erklären.

Die freien Elektronenpaare des :P=P:-Fragments in Komplexen wie **4**^[14] können weitere Komplexbildungsreaktionen



eingehen.^[15] In der Hoffnung, die bisher nicht bekannten Phosphor-Analoga **5** einer Diazoverbindung zu synthetisieren, wurde deshalb der Komplex **4** bei 0 °C zu einer Lösung des Carbens **1** in Toluol gegeben.

Nach Aufarbeitung wurde ein neuer Komplex in Form dunkelgelber Kristalle in 69 % Ausbeute isoliert. Auch hierbei wurde die Kopplung des Carben-C-Kerns



mit dem P-Kern eindeutig durch ein AMX-System im ^{31}P -NMR-Spektrum angezeigt (siehe *Experimentelles*). Durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[12] wurde festgestellt, daß statt des gewünschten Produkts **5** die heterocyclische Verbindung **6** entstanden war [Gl. (1), R = cHex₂N; Abbildung 2].

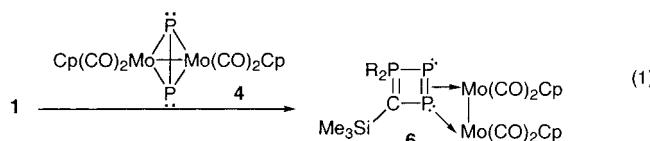
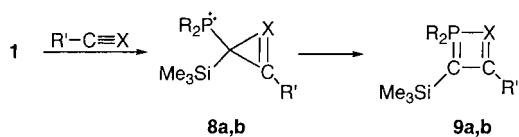


Abbildung 2. Molekülstruktur von **6** (ein Teil der Cyclohexylgruppen und Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P2 2.152(3), P2-P3 2.220(3), P3-C1 1.733(6), P1-C1 1.754(7), P1-Mo2 2.340(2), P1-Mo1 2.492(2), P2-Mo1 2.636(2), Mo1-Mo2 3.279(1); C1-P1-P2 97.0(2), P1-P2-P3 72.33(9), P2-P3-C1 95.2(3), P1-C1-P3 95.5(3).

Die symmetrische Tetrahedranstruktur des P_2Mo_2 -Ausgangskomplexes ist in **6** nicht mehr vorhanden; die beiden Mo-Atome weisen jetzt unterschiedliche Koordinationsgeometrien auf: Mo1 ist mit den Phosphoratomen P1 und P2 verbunden (2.492(2) und 2.636(2) Å), während Mo2 nur an P1 gebunden ist (Mo2 … P1 2.340(2), Mo2 … P2 3.765(2) Å). Der viergliedrige P-P-P-C-Ring ist planar (maximale Abweichung von der Ebene 0.008(3) Å), und auch das Ringkohlenstoffatom ist planar koordiniert (Winkelsumme 359.8°). Zusammen mit der P1-P2-Bindungslänge (2.152(3) Å) geben diese geometrischen Parameter eine Struktur wieder, die als ein ylidischer viergliedriger Vier- π -Elektronen-Heterocyclus^[16] mit einem $\mu-\eta^1:\eta^2$ -Diphosphanfragment betrachtet werden

kann.^[17] Der Ligand im Komplex **6** ist das erste Beispiel für ein $1\lambda^3,2\lambda^3,3\lambda^5$ -Triphosphphet.^[18]

Wir haben schon gezeigt, daß das Carben **1** mit Benzoni-tril^[19a, b] und *tert*-Butylphosphaalkin^[19c, d] zu den entsprechenden dreigliedrigen Heterocyclen **8a** bzw. **8b** reagiert, die sich leicht zu den viergliedrigen Vier- π -Elektronen-Heterocyclen **9a** und **9b** umlagern (Schema 2). Deshalb ist die vorübergehende Bildung des *3H*-Diphosphiren-Komplexes **7**, der eine



Schema 2. Synthese von **8a,b** und anschließende Umlagerung zu **9a,b**. R = $c\text{Hex}_2\text{N}$; X = N, R' = Ph (**a**); X = P, R' = *t*Bu (**b**).

Ringerweiterung zu **6** eingehen könnte, sehr wahrscheinlich. In Analogie zu den beobachteten Ergebnissen bei der Addition von Phosphanen an **1** könnte die Bildung der P-Analoga **7** eines *3H*-Diazirins aus der Cycloisomerisierung des ursprünglichen P-Analogons **5** eines Diazoalkans resultieren.^[20, 21]

7 Die Reaktivität von stabilen Phosphanylcarbenen gegenüber Lewis-Basen und die des P_2 -Komplexes **4** gegenüber zahlreichen kurzlebigen Carbenen wird gegenwärtig untersucht.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Argon mit Schlenk-Technik durchgeführt. Für ein typisches Experiment wurde bei 0°C eine stöchiometrische Menge des Phosphans oder des Komplexes **4**^[14] zu einer Lösung von **1**^[11] (0.1 g, 0.2 mmol) in Pentan (1 mL) gegeben. Alle Reaktionen verliefen quantitativ (^{31}P -NMR-Spektroskopie).

2a: $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 4.1$ ($\sigma^4\text{-P}$), 97.2 ($\sigma^3\text{-P}$), $^2J(\text{P},\text{P}) = 218$ Hz; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.40$ (s, 9H; CH_3Si), 1.24 (dd, 9H, $^2J(\text{P},\text{H}) = 11.6$, $^4J(\text{P},\text{H}) = 2.4$ Hz; PCH_3); $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.7$ (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 3.1$ Hz; CH_3Si), 19.8 (dd, $^1J(\text{P},\text{C}) = 57.9$, $^2J(\text{P},\text{C}) = 17.6$ Hz; PCH_3). **2b:** $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 25.2$ ($\sigma^4\text{-P}$), 101.7 ($\sigma^3\text{-P}$), $^2J(\text{P},\text{P}) = 192$ Hz. **2c:** $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.1$ ($\sigma^4\text{-P}$), 98.1 ($\sigma^3\text{-P}$), $^2J(\text{P},\text{P}) = 224$ Hz. **2d:** $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 13.4$ ($\sigma^4\text{-P}$), 100.4 ($\sigma^3\text{-P}$), $^2J(\text{P},\text{P}) = 229$ Hz. **2e:** $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 24.6$ ($\sigma^4\text{-P}$), 108.4 ($\sigma^3\text{-P}$), $^2J(\text{P},\text{P}) = 265$ Hz.

3a: Der Versuch der Kristallisation von **2a** aus Pentan bei -20°C lieferte farblose Kristalle **3a** (0.10 g, 90%). $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.5$ (PCH_3), 46.2 ($(c\text{Hex}_2\text{N})_2\text{PO}$), $^2J(\text{P},\text{P}) = 16.0$ Hz; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.40$ (s, 9H; CH_3Si), 1.36 (d, 9H, $^2J(\text{P},\text{H}) = 12.3$ Hz; PCH_3); $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.1$ (s; CH_3Si), 19.5 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 56.7$, $^3J(\text{P},\text{C}) = 16.0$ Hz; PCH_3); MS (DCI, NH_3): $m/z: 569$ ([M+1]); Schmp. > 250°C.

6: Umkristallisation aus Heptan/Toluol bei -20°C führte zu **6** in Form dunkelgelber Kristalle (0.13 g, 69%). $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 250.3$ (P1), -47.3 (P2), 63.8 (P3), $J(\text{P}1,\text{P}3) = 15$, $J(\text{P}1,\text{P}2) = 285$, $J(\text{P}2,\text{P}3) = 256$ Hz; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.20$ (s, 9H; CH_3Si), 5.05 (s, 10H; C_5H_5); $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 4.1$ (dd, $^3J(\text{P},\text{C}) = 2.5$, 1.0 Hz; CH_3Si), 58.2 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 5.6$ Hz; P-NCH), 58.5 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 5.0$ Hz; P-NCH), 91.9 und 93.3 (2 \times s; C_5H_5); Schmp. 155–157°C (Zers.); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{63}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_3\text{Si}$: C 51.85, H 6.53, N 2.88; gef. C 52.27, H 6.63, N 3.00.

Eingegangen am 9. Februar,

veränderte Fassung am 9. September 1999 [Z13015]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3727–3729

Stichwörter: Carbene · Heterocyclen · Phosphor · Ylide

- [1] Übersichtsartikel zu stabilen Singulett-Carbenen: a) G. Bertrand, R. Reed, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 323–355; b) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2163–2187; c) A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, *32*, 6–14.
- [2] Neuere Veröffentlichungen zu stabilen Carbenen: a) A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2062–2064; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1963–1965; b) R. W. Alder, C. P. Buts, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11526–11527.
- [3] a) D. A. Dixon, K. B. Dobbs, A. J. Arduengo III, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8782–8785; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Soleilhavoup, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8788–8792; c) C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023–2038; d) C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039–2046; e) R. R. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 149–152; f) G. Raabe, K. Breuer, D. Enders, J. H. Teles, *Z. Naturforsch. A* **1996**, *51*, 95–101.
- [4] a) A. J. Arduengo III, C. J. Carmalt, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, R. Pyati, *Chem. Commun.* **1997**, 981–982; b) S. J. Black, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, C. Jones, K. M. A. Malik, N. A. Smithies, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4313–4319; c) D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, C. Jones, N. A. Smithies, *Chem. Commun.* **1998**, 869–870.
- [5] a) J. E. Jackson, M. S. Platz in *Advances in Carbene Chemistry* (Hrsg.: H. Brinker), JAI Press, Greenwich, CT, **1994**, S. 89–160; b) J.-L. Wang, J. P. Toscano, M. S. Platz, V. Nikolaev, V. Popic, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5477–5483; c) J. P. Toscano, M. S. Platz, V. Nikolaev, V. Popic, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8146–8151.
- [6] a) H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 1982, Vol. E1, S. 616–618; b) A. W. Johnson, W. C. Kaska, K. A. O. Starzewski, D. A. Dixon in *Ylides and Imines of Phosphorus* (Hrsg.: A. W. Johnson), Wiley-Interscience, New York, **1993**, S. 115–116.
- [7] R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 810–811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 826–827.
- [8] a) R. A. Moss, S. Xue, W. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1583–1584; b) R. A. Moss, S. Xue, W. Liu, K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12588–12597.
- [9] J. Kapp, C. Schade, A. M. El-Nahasa, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2373–2376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2236–2238, zit. Lit.
- [10] S. Goumri, Y. Leriche, H. Gornitzka, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1539–1542.
- [11] G. Alcaraz, R. Reed, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1354–1355.
- [12] Kristallstrukturanalysen: Allgemeines: Die Daten für beide Strukturen wurden auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer gesammelt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)^[22] und nach dem Kleinstes-Quadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert.^[23] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-114061 (**3a**) und -114062 (**6**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). – Kristallstrukturanalyse von **3a** ($C_{31}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{OP}_2\text{Si}$): $M_r = 568.86$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 12.853(1)$, $b = 9.715(1)$, $c = 26.304(3)$ Å, $\beta = 95.58(1)^\circ$, $V = 3262.9(6)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.158 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1256$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 193(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.196 \text{ mm}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.4 \times 0.4 \times 0.1$ mm; $2\theta < 24.3^\circ$; 15135 gesammelte Reflexe, davon 5203 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.046$); Verfeinerung von 340 Parametern, max. Restelektronendichte 0.252 e Å⁻³, $R_1 = 0.038$ (für $F > 2\sigma(F)$) und $wR_2 = 0.093$ (alle Daten) mit $R_1 = \sum ||F_o|| - |F_c|| / \sum |F_o|$ und $wR_2 = (\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum F_o^2)^{1/2}$. – Kristallstrukturanalyse von **6** ($\text{C}_{42}\text{H}_{63}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_3\text{Si}$): $M_r = 972.82$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.120(2)$, $b = 12.912(3)$, $c = 18.837(4)$ Å, $\alpha = 76.93(3)$, $\beta = 86.27(3)$, $\gamma = 66.95(3)^\circ$, $V = 2205.5(8)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.465 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1008$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 173(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.746 \text{ mm}^{-1}$,

Kristallabmessungen $0.7 \times 0.5 \times 0.2$ mm; $2.2 < \theta < 22.7^\circ$; 11120 gesammelte Reflexe, davon 5612 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.071$); Verfeinerung von 536 Parametern mit 288 Restraints, max. Restelektronendichte 3.856 e^{-3} Å $^{-3}$, $R_1 = 0.065$ (für $F > 2\sigma(F)$) und $wR_2 = 0.184$ (alle Daten). Eine Fehlordnung einer Cyclohexylgruppe (C31–C36) wurde an zwei Positionen mit den Besetzungen 0.6/0.4 unter Verwendung von ADP- und Distanz-Restraints anisotrop verfeinert. Die Restelektronendichte von 3.856 e^{-3} Å $^{-3}$ wurde als Sauerstoffatom verfeinert, aber die Ergebnisse zeigen, daß nur eine teilweise Besetzung möglich wäre. Um die Struktur von **6** zu bestätigen, wurde die Geometrie von **6'**, eine leicht vereinfachte Variante von **6** (die iPr_2N -Gruppen und die CH_3 -Gruppen am Siliciumatom wurden durch Wasserstoffatome ersetzt), optimiert.^[24] Die Werte für die prinzipiellen Strukturparameter stimmen in den wesentlichen Aspekten gut mit den durch die Kristallstrukturanalyse von **6** gefundenen überein.

- [13] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Simonet, A. Ghanimi, H. B. Stegmann, J. H. Teles, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2833–2836.
- [14] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, C9–C12.
- [15] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 979–980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 968–969.
- [16] Übersichtsartikel zu viergliedrigen Vier-π-Elektronen-Phosphorylidien: a) G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 282–293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 271–281; b) L. Weber, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2779–2782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2618–2621.
- [17] L. Weber, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1839–1906.
- [18] Ein $1\lambda^5,2\lambda^3,3\lambda^5$ -Triphosphet wurde beschrieben: H. H. Karsch, E. Witt, F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2380–2382; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2242–2244.
- [19] a) G. Alcaraz, U. Wecker, A. Baceiredo, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1358–1359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1246–1247; b) V. Piquet, A. Baceiredo, H. Gornitzka, F. Dahan, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1757–1764; c) R. Armbrust, M. Sanchez, R. Réau, U. Bergsträsser, M. Regitz, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10785–10786; d) M. Sanchez, R. Réau, C. Marsden, M. Regitz, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 173–178.
- [20] Eine ähnliche Cycloisomerisierung wurde schon postuliert: E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 103–104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 90–91.
- [21] Berechnungen sagten voraus, daß unkomplexierte Spezies des Typs **5** wesentlich energiereicher sind als die cyclischen Isomere des Typs **7**: N. J. Fitzpatrick, D. F. Brougham, P. J. Groarke, M. T. Nguyen, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 969–978.
- [22] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [23] SHELXL – Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.
- [24] Die Geometrie von **6'** wurde auf dem B3PW91-Niveau mit dem Programm Gaussian 98^[25] unter Verwendung von CEP-Pseudopotentialen und assoziierten Split-valence-31G-Basisätzen optimiert.^[26] Dabei handelt es sich um einen „Small-core“-Ansatz für das Mo-Atom, bei dem 16 Elektronen explizit behandelt werden (die in den 4s-, 4p-, 4d- und 5s-Orbitalen). Zu den Phosphor- und Molybdän-Atomen wurden Polarisationsfunktionen addiert.
- [25] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, M. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, **1998**.
- [26] T. R. Cundari, W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5555, zit. Lit.

[Pt₁₉(CO)₂₁(NO)]³⁻ und [Pt₃₈(CO)₄₄]²⁻: Biegung einer Nitrosylgruppe durch intramolekulare Elektronenübertragung als Zwischenschritt bei der Bildung eines kubisch dichtest gepackten Platincarbonylclusters aus einem Polydecker**

Alessandro Ceriotti,* Norberto Masciocchi,*
Piero Macchi und Giuliano Longoni

In memoriam Paolo Chini

Vielkernige Carbonylmetallcluster (high-nuclearity carbonyl clusters, HNCCs) werden oft als ausgezeichnete Modellsysteme angesehen, anhand derer man Vorgänge, wie die Chemisorption und die katalytische Aktivität, die für kleine Metallpartikel von Bedeutung sind, untersuchen kann. Diese Vorgänge sind in hohem Maß von der lokalen Struktur der aktiven Stellen (exponierte Flächen, Oberflächendefekte, Knicke, Stufen) abhängig.^[1] Zwar wurden in HNCCs einige Arten von Metallpackungen angetroffen, doch ist über Skelettmwandlungen, Kristallkeimbildungsvorgänge und die Aktivierung durch Liganden immer noch wenig bekannt.^[2, 3] Vor einigen Jahren berichteten wir über die Herstellung und die Aufklärung der Kristallstruktur von **1**, dessen Hauptachse idealisiert fünfzählige Symmetrie aufweist.^[4] Damals wurde aus der Reaktion von **1** mit protischen Säuren auch **2** isoliert, doch machte die schlechte Qualität der Kristalle von **2**, welche im Laufe der Jahre erhalten wurden, alle Versuche zunichte, seine Struktur vollständig aufzuklären. Das einzige, was herausgefunden wurde, ist, daß es sich um einen kubisch dichtest gepackten Pt₃₈-Clusterkern handelt.^[5] Infolgedessen konnte die Zahl der Kationen und Carbonylliganden nur aus Elementaranalysen^[5] und theoretischen Erwartungen abgeschätzt werden.^[6]

Die außerordentliche Redoxneigung von **1** und **2**, auf die elektrochemische und spektroelektrochemische Untersu-

[*] Prof. A. Ceriotti

Dipartimento di Chimica Inorganica
Metallorganica e Analitica e Centro CNR
Università di Milano
via G. Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)
Fax: (+39) 02-2362748
E-mail: ceriotti@csmtbo.mi.cnr.it

Prof. N. Masciocchi
Dipartimento di Scienze Chimiche, Fisiche e Matematiche
Università dell'Insubria, sede di Como
via Lucini, I-22100 Como (Italien)
Fax: (+39) 02-70635288
E-mail: norbert@csmtbo.mi.cnr.it

Dr. P. Macchi
Dipartimento di Chimica Strutturale e Stereochemia
Inorganica, Metallorganica e Analitica e Centro CNR
Università di Milano, Milano (Italien)
Prof. G. Longoni
Dipartimento di Chimica Fisica ed Inorganica
Università di Bologna (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom MURST (Cofin98), von der Universität Mailand (Projekt „Interplay of Metal-Metal and Metal-Ligand Interactions in Carbonylcluster Growth“) sowie vom CNR unterstützt. Wir danken Dr. D. M. Proserpio für hilfreiche Diskussionen.