

- Chem.* **1996**, *513*, 163–172; J. Lewinski, J. Zachara, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *560*, 89–94; W. Ziemkowska, S. Pasynkiewicz, T. Glowiaik, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 3–10; W. Ziemkowska, S. Pasynkiewicz, T. Skrok, *Main Group Chem.* **1998**, *21*, 105–111; W. Ziemkowska, S. Pasynkiewicz, R. Anulewicz-Ostrowska, *Main Group Chem.* **2000**, *23*, 169–177.

[5] W. Kliegel, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *283*, 9–16; W. Kliegel, S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 515–520; W. Kliegel, G. Lubkowitz, S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 2022–2026.

[6] G. Zinner, W. Kliegel, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2686–2688.

[7] C. Lustig, N. W. Mitzel, *Chem. Commun.* **2000**, 1393–1394.

[8] H. D. Hausen, G. Schmöger, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *153*, 271–279.

[9] L. M. Golubinskaya, A. V. Golubinskii, V. S. Mastryukov, L. V. Vilkov, V. I. Bregadze, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, C4–C6.

[10] SHELXTL, Siemens Analytical X-Ray Instrumentation Inc. Madison, WI, **1995**; Verfeinerung: SHELXL93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**.

[11] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307–326.

# Die Norbornadien-Quadricyclan- Valenzisomerisierung eines Tetraphosphhorderivats\*\*

Mark J. M. Vlaar, Andreas W. Ehlers, Marius Schakel,  
Scott B. Clendenning, John F. Nixon, Martin Lutz,  
Anthony L. Spek und Koop Lammertsma\*

Die photochemisch induzierte Valenzisomerisierung von Norbornadien in das energetisch höher liegende Quadricyclan<sup>[1]</sup> ist ebenso wie die der analogen 7-Oxa- und 7-Azanorbornadiene<sup>[2]</sup> wohlbekannt. Die entsprechenden 7-Phosphaphorbornane 1 hingegen unterliegen einer UV-induzierten Umlagerung in die tricyclischen Verbindungen 3 [Gl. (1), R = Ph, Me; R' = CO<sub>2</sub>Me; M = W, Cr], bei der wahrscheinlich die Quadricyclane 2 als Zwischenstufe auftreten, was jedoch bisher nicht eindeutig belegt werden konnte.<sup>[3]</sup>

[\*] Prof. Dr. K. Lammertsma, M. J. M. Vlaar, Dr. A. W. Ehlers,  
Dr. M. Schakel

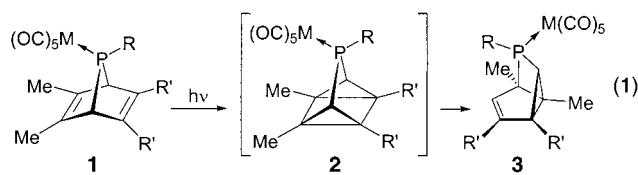
Dr. M. Schaker  
Department of Organic and Inorganic Chemistry  
Faculty of Sciences, Vrije Universiteit  
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV, Amsterdam (Niederlande)  
Fax: (+31) 20-444-7488

E-mail: lammerc@chem.vu.nl  
S. B. Clendinning, Prof. Dr. J. F. Nixon  
The School of Chemistry, Physics and Environmental Science  
University of Sussex  
Brighton BN1 9QJ (Großbritannien)

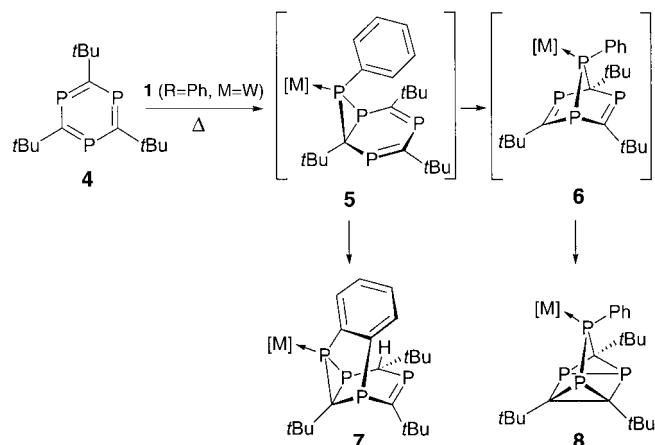
Dr. M. Lutz, Dr. A. J. Spek

Dr. M. Lutz, Dr. A. L. Spek  
Bijvoet Center for Biomolecular Research  
Crystal and Structural Chemistry  
Utrecht University  
Padualaan 8, NL-3584 CH, Utrecht (Niede

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Niederländischen Organisation für wissenschaftliche Forschung (NWO/CW; A.L.S., M.L., K.L.), dem kanadischen NSERC (Stipendium für S.B.C.) und dem britischen EPSRC (Förderung der Phosphororganometallchemie an der Sussex University, J.F.N.) unterstützt. Dr. H. Zappey danken wir für die Aufnahme der hochaufgelösten Massenspektren und J. C. Slootweg für seinen Einsatz.



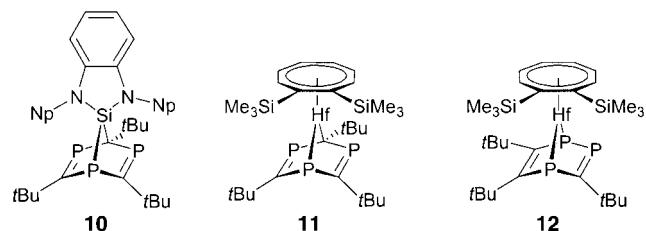
Kürzlich fanden wir, dass das Tetraphosphaquadracyclan **8** zusammen mit der polycyclischen Verbindung **7** überraschend einfach gebildet wird (Schema 1), wenn man 2,4,6-Tri-*tert*-



Schema 1. Synthese von **7** und **8**.  $[M] = W(CO)_5$ .

butyl-1,3,5-triphosphabenzol **4** mit dem kurzlebigen Phosphinidenkomplex  $[\text{PhPW}(\text{CO})_5]$  umsetzt,<sup>[4, 5]</sup> der in situ durch thermische Zersetzung von **1** ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{M} = \text{W}$ ) erzeugt wird. Der Mechanismus der unerwarteten Bildung von **8** konnte noch nicht geklärt werden, aber eine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition der beiden  $\text{P}=\text{C}$ -Einheiten eines intermediären Tetraphosphoranorbornadienkomplexes, des 1,4-Addukts **6**,<sup>[6]</sup> scheint wahrscheinlich. Ein ähnlicher Prozess wurde für die Bildung der Quadracyclane **9**,  $\text{R} = \text{Alkyl}$ , angenommen, die Zwischenstufe vom Norbornadientyp konnte allerdings auch in diesem Fall nicht nachgewiesen werden.<sup>[7]</sup>

Norbornadiene, die zwei oder mehr P-Atome enthalten, wurden zwar als Zwischenstufen diskutiert – hauptsächlich in Cyclooligomerisierungen von Phosphaalkinen –,<sup>[7,8]</sup> aber bisher wurden nur ein Triphospha-7-silanorbornadien (**10**,  $\text{Np} = \text{CH}_2\text{tBu}$ )<sup>[9]</sup> und zwei Triphospha-7-hafnanorbornadien-Komplexe (**11** und **12**)<sup>[10]</sup> isoliert. Während **10** bis  $80^\circ\text{C}$  stabil



ist und nicht in das entsprechende Quadricyclan umlagert, wurde für die thermische Umlagerung von **11** in **12** eine Quadricyclan-Zwischenstufe postuliert.<sup>[10a]</sup>

Wir entschieden uns, die vorgeschlagene Umwandlung von **6** in **8** mit Ab-initio-MO-Methoden zu untersuchen.<sup>[11]</sup> Die auf dem MP2/6-31G\*-Niveau optimierten Geometrien der Stammverbindungen (**6A** und **8A**) sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Beim Quadricyclan **8A** stimmen die berechneten Strukturdaten gut mit den experimentell für **8** ermittelten<sup>[4]</sup> überein. Der geringere sterische Anspruch als Folge des Fehlens der voluminösen  $W(CO)_5$ - und *tert*-Butylgruppen spiegelt sich in einer Verkürzung der C1-C2- sowie aller P-C-Bindungen wider.

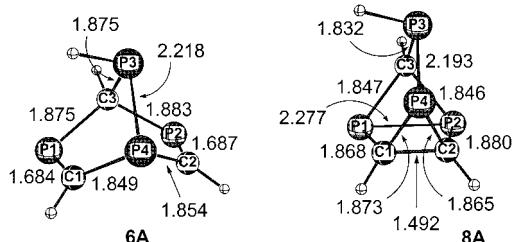


Abbildung 1. Auf dem MP2/6-31G\*-Niveau optimierte Geometrien von **6A** und **8A**, Bindungslängen in Å.

In Einklang mit dem experimentellen Befund ist das Quadricyclan **8A** stabiler als das Norbornadien-Isomer **6A** (auf dem G3(MP2)-Niveau um 6.6 kcal mol<sup>-1</sup>; Abbildung 2).<sup>[12, 13]</sup> Dagegen ist bei den reinen Kohlenwasserstoffen

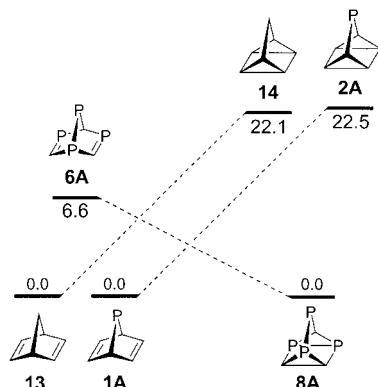


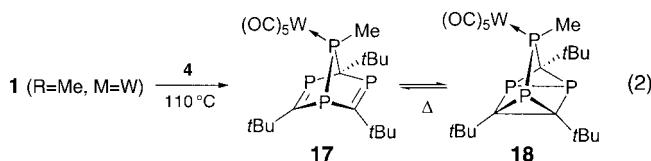
Abbildung 2. Vergleich des auf dem G3(MP2)-Niveau berechneten Energieunterschieds zwischen **6A** und **8A** mit den Energieunterschieden zwischen **13** und **14** (experimentell<sup>[14]</sup>) sowie zwischen **1A** und **2A** (MP2/6-31G<sup>[3b]</sup>).

die Norbornadienstruktur (**14**) energieärmer als die Quadricyclanstruktur (**13**), und zwar um immerhin 22.1 (experimenteller Wert<sup>[14]</sup>), 24.4 (G3(MP2)<sup>[15]</sup>) oder 23.8 kcal mol<sup>-1</sup> (CCSD(T)/MP2/6-31G<sup>[16]</sup>). Gleches gilt für die Monophosphorverbindung 7-Phosphanorbornadien **1A**, die auf dem MP2/6-31G\*-Niveau 22.5 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler ist als das Quadricyclanisomer **2A** (Abbildung 2).<sup>[3b]</sup>

Diese Inversion der relativen Stabilität der Tetraphospherverbindungen verglichen mit den Kohlenwasserstoffanaloga hat ihre Ursache in unterschiedlichen Ringspannungen. Die Quadricyclane **14** und **2A** sind wegen der großen Zahl kleiner Kohlenwasserstoffringe viel stärker gespannt als die entsprechenden Norbornadiene **13** bzw. **1A**. Da Phosphor leichter

kleine Bindungswinkel toleriert<sup>[17]</sup> als Kohlenstoff, ist **8A** erheblich weniger gespannt als **14**. Dieser Unterschied zwischen Phosphor und Kohlenstoff zeigt sich auch in den Spannungsenergien von Cyclopropan und Phosphiran, die sich auf dem G2(MP2)-Niveau um 6.7 kcal mol<sup>-1</sup> unterscheiden.<sup>[18]</sup> Noch deutlicher ist der Unterschied bei Tetraphosphacuban (Ringspannung 74.8 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[17, 19]</sup>) und Cuban (165.1 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[20]</sup>). Zudem wird die gegenüber **6A** höhere Ringspannung von **8A** durch die Umwandlung von zwei energetisch ungünstigen P-C- $\pi$ -Bindungen (49.4 kcal mol<sup>-1</sup>) in zwei P-C- $\sigma$ -Bindungen (66.1 kcal mol<sup>-1</sup>) kompensiert.<sup>[21]</sup>

Um die Fähigkeit der Tetraphosphaderivate zur Valenziomerisierung experimentell untersuchen zu können, ließen wir das Triphosphabenzol **4** bei 110°C mit *in situ* aus **1** ( $R = Me, M = W$ )<sup>[22]</sup> erzeugtem  $[MePW(CO)_5]$  reagieren [Gl. (2)].



Vorteil des methylsubstituierten Phosphinidenkomplexes ist die Vermeidung von Nebenprodukten wie **7**.<sup>[4]</sup> Tatsächlich erhielten wir eine Mischung der erwarteten Produkte **17** und **18**, und zwar im Verhältnis 1:8, wie durch Integration der <sup>31</sup>P-NMR-Signale ermittelt werden konnte.

Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **18** ähneln denen von **8A**<sup>[4]</sup> stark. Die <sup>31</sup>P-NMR-Signale liegen bei  $\delta = -112.2$  und  $-138.1$  (CPP-Ring),  $-122.3$  (CCP-Ring) und  $24.2$  (P-Brücke) und sind alle durch mehrere P-P-Kopplungen aufgespalten. Die Struktur von **17**, dem ersten Tetraphosphorbornadien, lässt sich leicht NMR-spektroskopisch absichern. Für die Phosphaalkeneinheiten findet man die charakteristischen zu tiefem Feld verschobenen <sup>31</sup>P- ( $\delta = 335.3$  und  $322.0$ ) und <sup>13</sup>C-NMR-Signale ( $\delta = 229.8$  und  $226.8$ ),<sup>[23]</sup> deren Lage denen der Signale von **10**<sup>[9]</sup> ähnelt. Das Signal des Brückenkopf-Phosphoratoms ( $\delta = 27.3$ , P4 in Abbildung 3) dagegen ist viel stärker tieffeldverschoben als bei **10** ( $\delta = -63.8$ ). Es weist eine typische <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub>-Kopplungskonstante von 174.6 Hz für die Wechselwirkung mit dem benachbarten verbrückenden Phosphoratom auf (P3,  $\delta = 138.8$ , <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 220.5 Hz), das immerhin um 60.8 ppm relativ zu dem im 7-Phosphanorbornadien-Komplex **1** ( $R = Me, M = W$ )<sup>[24]</sup> entschirmt ist.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigte schließlich die Struktur von **17** (Abbildung 3). Die Längen der beiden P=C-Bindungen (1.678(2) Å (P1-C1) und 1.676(2) Å (P2-C2)), der P3-P4-Bindung (2.2078(8) Å) und der P-C-Einfachbindungen (1.846(3) – 1.900(2) Å) entsprechen alle den Erwartungen. Der W1-P3-C16-Winkel ist mit 109.15(9)° ungefähr 6° kleiner als der entsprechende Winkel im Tetraphosphacquadricyclan **8**, was für eine größere sterische Hinderung zwischen den Substituenten am verbrückenden Phosphoratom und den *tert*-Butylgruppen in **17** spricht. Der P4-P3-C3-Winkel in **17** ist mit 89.68(8)° entsprechend kleiner. Die auf dem MP2/6-31G\*-Niveau optimierte Geometrie von **6A** entspricht der von **17** gut, wenn man das Fehlen der  $W(CO)_5$ -, *tert*-Butyl- und Methylgruppen in **6A**

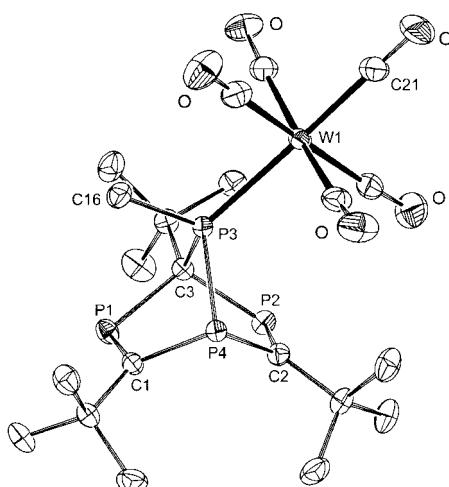


Abbildung 3. Struktur von **17** im Kristall (Auslenkungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel und Torsionswinkel [°]: W1-P3 2.5450(6), P3-C3 1.900(2), P3-P4 2.2078(8), P4-C1 1.861(2), P4-C2 1.861(2), P1-C1 1.678(2), P2-C2 1.676(2), P1-C3 1.892(2), P2-C3 1.878(2), P3-C16 1.846(3); P3-W1-C21 177.79(11), P4-P3-C3 89.68(8), P1-C3-P2 107.86(12), C1-P4-C2 99.67(10), C1-P1-C3 100.08(10), C2-P2-C3 100.24(11), P1-C1-P4 118.46(12), P2-C2-P4 118.46(13), W1-P3-P4 115.14(3), W1-P3-C3 127.48(7), W1-P3-C16 109.15(9), P4-P3-C16 103.77(9), C3-P3-C16 108.28(11), P3-P4-C1 92.27(8), P3-P4-C2 89.67(8), P1-C3-P3 105.16(10), P2-C3-P3 102.87(11); C3-P1-C1-P4 0.39(16), C3-P2-C2-P4 1.31(16).

berücksichtigt; die meisten P-C-Einfachbindungen in **6A** sind etwas kürzer, während seine P=C-Bindungen leicht verlängert sind.

Erhitzen einer Lösung von isoliertem **17** oder **18** in Toluol auf 110 °C resultiert in beiden Fällen wieder in einer Mischung von **17** und **18** im Verhältnis 1:8 ( $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie), was ein thermisches Gleichgewicht der beiden Verbindungen suggeriert. Obwohl eine leichte Zersetzung während der Isomerisierung auftritt, konnte ein Unterschied in der Gibbs-Energie von 2 kcal mol<sup>-1</sup> abgeschätzt werden. Dieser Wert ist rund 5 kcal mol<sup>-1</sup> kleiner als der G3(MP2)-Energieunterschied zwischen **6A** und **8A**, was wahrscheinlich auf die Anwesenheit des stabilisierenden W(CO)<sub>5</sub>-Fragments<sup>[24, 25]</sup> und der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen zurückzuführen ist.

Obwohl konzertierte [2+2]-Cycloadditionen nach den Woodward-Hoffmann-Regeln verbotene Prozesse sind, kennt man thermisch induzierte Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Dimerisierungen von Phosphaalkenen, die allerdings wahrscheinlich schrittweise über ionische oder diradikalische Zwischenstufen verlaufen.<sup>[23, 26]</sup> Die photochemisch induzierte  $[\pi_s^2 + \pi_s^2]$ -Cyclisierung dagegen ist nach Woodward und Hoffmann erlaubt und bei **17** möglich. In Einklang damit wird **17** in Toluol vollständig in **18** umgewandelt, wenn die Lösung einige Stunden dem Tageslicht ausgesetzt wird, während übermäßige Belichtung zur Zersetzung führt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Tetraphosphorverbindungen **17** und **18** die gleichen thermischen und photochemischen Norbornadien-Quadricyclan-Valenzisomerisierungen eingehen wie die Kohlenwasserstoffanaloga, mit dem Unterschied, dass das Tetraphosphaquadricyclan das stabilere Isomer ist.

## Experimentelles

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-Avance-250- ( $^{31}\text{P}$ ; 85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) und einem MSL-400- ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ; TMS), die hochaufgelösten Massenspektren (HR-MS) mit einem Finnigan-Mat-90- und die IR-Spektren mit einem Mattson-630-Galaxy-Gerät aufgenommen.

Reaktion von **4** mit [MePW(CO)<sub>5</sub>]: Der Komplex **1** (R = Me, M = W; 0.37 g, 0.66 mmol) und **4** (0.20 g, 0.66 mmol) wurden in refluxierendem Toluol (5 mL) 18 h erhitzt. Eindampfen bis zur Trockene und Chromatographie an Kieselgel mit Pentan als Eluent ergaben eine Mischung von **17** und **18** im Verhältnis 1:8. Fraktionierende Kristallisation aus einer Hexan/Dichlormethan-Mischung lieferte 0.22 g (49 %) **18** in Form gelber sowie 24 mg (6 %) **17** in Form orangefarbener Kristalle.

**17**: Schmp. 127–129 °C;  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 335.3 (ddd,  $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) \approx 2\text{J}(\text{P},\text{P}) \approx 18$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 9.1$  Hz; C=P), 322.0 (ddd,  $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) \approx 2\text{J}(\text{P},\text{P}) \approx 18$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 6.5$  Hz; C=P), 138.8 (ddd,  $^1\text{J}(\text{P},\text{P}) = 174.6$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 9.1$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 6.5$ ,  $^1\text{J}(\text{W},\text{P}) = 220.5$  Hz; WPP), 27.3 (ddd,  $^1\text{J}(\text{P},\text{P}) = 174.6$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) \approx 2\text{J}(\text{P},\text{P}) \approx 18$  Hz; WPP);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.16 (dd,  $^2\text{J}(\text{H},\text{P}) = 6.9$ ,  $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 4.2$  Hz, 3H; PCH<sub>3</sub>), 1.67 (s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.49 (d,  $^4\text{J}(\text{H},\text{P}) = 1.7$  Hz, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.46 (d,  $^4\text{J}(\text{H},\text{P}) = 1.8$  Hz, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 229.8 (dddd,  $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) \approx 1\text{J}(\text{P},\text{C}) \approx 56$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) \approx 12$ ,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) \approx 3$  Hz; C=P), 226.8 (m; C=P), 197.8 (d,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 24.1$  Hz; *trans*-CO), 197.4 (dd,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 5.7$ ,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 2.6$ ,  $^1\text{J}(\text{W},\text{C}) = 117.7$  Hz; *cis*-CO), 95.8 (dddd,  $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 67.6$ ,  $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 61.1$ ,  $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 23.0$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 6.3$  Hz; P<sub>3</sub>CC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 43.2 (ddd,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 56.7$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 20.2$ ,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 3.2$  Hz; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 43.0 (ddd,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 56.0$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 19.8$ ,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 2.6$  Hz; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 38.7 (pseudot,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 15.9$  Hz; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.1 (m, 2C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.6 (dd,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 14.1$ ,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 7.7$  Hz; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 27.8 (dd,  $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 12.1$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 6.1$  Hz; PCH<sub>3</sub>);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.16 (dd,  $^2\text{J}(\text{H},\text{P}) = 6.9$ ,  $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 4.1$  Hz, 3H; PCH<sub>3</sub>), 1.67 (s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.49 (d,  $^4\text{J}(\text{H},\text{P}) = 2.0$  Hz, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); HR-MS: ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{P}_4\text{O}_5\text{W}$ : 670.05536, gef.: 670.05539; IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1937$  (s), 2069 cm<sup>-1</sup> (w).

**18**: Schmp. 187–188 °C;  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 24.2 (dd,  $^1\text{J}(\text{P},\text{P}) = 257.4$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 15.4$ ,  $^1\text{J}(\text{W},\text{P}) = 222.6$  Hz; WPP), –112.2 (d,  $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 47.6$  Hz), –122.3 (d,  $^1\text{J}(\text{P},\text{P}) = 257.4$  Hz; WPP), –138.1 (dd,  $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 47.6$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 15.4$  Hz; P);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 198.9 (d,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 22.8$  Hz; *trans*-CO), 197.5 (dd,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 5.8$ ,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 4.8$ ,  $^1\text{J}(\text{W},\text{C}) = 126.0$  Hz; *cis*-CO), 69.6 (dddd,  $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 63.1$ ,  $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 58.4$ ,  $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 20.6$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 3.4$  Hz; P<sub>3</sub>CC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 55.9 (dddd,  $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 51.2$ ,  $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 30.6$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) \approx 2\text{J}(\text{P},\text{C}) \approx 4.5$  Hz; CP<sub>2</sub>), 51.1 (ddd,  $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 49.4$ ,  $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 28.5$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 4.5$  Hz; CP<sub>2</sub>), 37.3 (ddd,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 16.2$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 12.4$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 3.8$  Hz; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.1 (ddd,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 18.2$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 9.2$ ,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 3.2$ ,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) \approx 1$  Hz; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.7 (dd,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 18.6$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 8.2$  Hz; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.4 (ddd,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 8.7$ ,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 6.6$ ,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 3.1$  Hz; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.4 (dd,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 11.4$ ,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 6.1$  Hz; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.9 (dd,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 11.7$ ,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 6.9$  Hz; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 23.6 (dd,  $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 17.2$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 7.7$ ,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 3.1$ ,  $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 2.3$  Hz; P-CH<sub>3</sub>);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.08 (dd,  $^2\text{J}(\text{H},\text{P}) = 8.3$ ,  $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 5.3$  Hz, 3H; PCH<sub>3</sub>), 1.30 (s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.26 (s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.25 (s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); HR-MS: ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{P}_4\text{O}_5\text{W}$ : 670.05536, gef.: 670.054938; IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1935$  (s), 2070 cm<sup>-1</sup> (w).

Kristallstrukturbestimmung für **17**:  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{P}_4\text{W}$ ,  $F_w = 670.18$ , gelber Block,  $0.30 \times 0.30 \times 0.24$  mm<sup>3</sup>, triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 10.9447(1)$ ,  $b = 11.1640(1)$ ,  $c = 11.3277(1)$  Å,  $\alpha = 81.9368(5)$ ,  $\beta = 88.5556(5)$ ,  $\gamma = 76.8724(3)$  °,  $V = 1334.57(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.668$  g cm<sup>-3</sup>, 28416 gemessene Reflexe, davon 6069 unabhängige ( $R_{\text{int.}} = 0.072$ ). Die Intensitäten wurden mit einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer mit rotierender Anode (MoK $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å) bei einer Temperatur von 150 K gemessen. Die Absorptionskorrektur basierte auf mehrfach gemessenen Reflexen und erfolgte mit dem Programm PLATON<sup>[27]</sup> (Routine MULABS,  $\mu = 4.60$  mm<sup>-1</sup>, 0.17–0.29 Transmission). Die Struktur wurde mit automatisierten Patterson-Methoden (Programm DIRDIF97<sup>[28]</sup>) gelöst und mit SHELXL97<sup>[29]</sup> gegen  $F^2$  für alle Reflexe bis zu einer Auflösung von  $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max.}} = 0.65$  Å<sup>-1</sup> verfeinert. Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen, Wasserstoffatome mit isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert.  $R(I > 2\sigma(I))$ :  $R1 = 0.0214$ ,  $wR2 = 0.0497$ . R (alle Daten):  $R1 = 0.0231$ ,  $wR2 = 0.0505$ .  $S = 1.041$ . Restelektronendichte zwischen –1.28 und 1.33 e Å<sup>-3</sup>. Für die Strukturwiedergabe, die Strukturberechnungen und die Symmetriekontrolle wurde das Programm PLATON<sup>[27]</sup> genutzt.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary

publication no. CCDC-164106“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 8. Juni 2001 [Z17255]

- [1] V. A. Bren, A. D. Dubonsov, V. I. Minkin, V. A. Chenoivanov, *Russ. Chem. Rev.* **1991**, *60*, 451–469.
- [2] W. Tochtermann, G. Olsson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1203–1214.
- [3] a) A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *Nouv. J. Chim.* **1984**, *8*, 453–457; b) B. Wang, C. H. Lake, K. Lammertsma, *Organometallics* **1997**, *16*, 4145–4149.
- [4] M. J. M. Vlaar, A. W. Ehlers, M. Schakel, S. B. Clendenning, J. F. Nixon, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3545–3550.
- [5] Übersichten über elektrophile Phosphinidenkomplexe: a) F. Mathey, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 38; b) F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 285–296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 275–286; c) K. D. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**, S. 19.
- [6] Ein analoges 1,4-Addukt wurde aus der Reaktion von  $[\text{PhPW}(\text{CO})_5]$  mit [5]Metacyclophan beschrieben: M. J. van Eis, C. M. D. Komen, F. J. J. de Kanter, W. H. de Wolf, K. Lammertsma, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1656–1659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1547–1550.
- [7] F. Tabellion, A. Nachbauer, S. Leininger, C. Peters, M. Regitz, F. Preuss, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1318–1321; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1233–1235.
- [8] a) A. Elvers, F. W. Heinemann, B. Wrackmeyer, U. Zenneck, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3143–3153; b) M. Julino, M. Slany, U. Bergsträßer, F. Mercier, F. Mathey, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 991–997.
- [9] S. B. Clendenning, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **1999**, 2451–2452.
- [10] a) P. Binger, S. Leininger, K. Günther, U. Bergsträßer, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1491–1494; b) P. Binger, S. Leininger, J. Stannek, B. Gabor, R. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2411–2412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2227–2230.
- [11] Gaussian 98 (Revision A.7): 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, R. 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**.
- [12] G3(MP2): L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4703–4709.
- [13] Die absoluten G3(MP2)-Energien [Hartree] sind –1480.175672 für **6A** und –1480.186172 für **8A**.
- [14] a) D. W. Rogers, L. S. Choi, R. S. Girellini, T. J. Holmes, N. L. Allinger, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1810–1814; b) W. V. Steele, *J. Chem. Thermodyn.* **1978**, *10*, 919–927.
- [15] D. W. Rogers, F. J. McLafferty, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8733–8737.
- [16] R. D. Bach, I. L. Schilke, H. B. Schlegel, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4845–4847.
- [17] S. M. Bachrach, L. M. Perriott, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6365–6368.
- [18] K. Lammertsma, B. Wang, J.-T. Hung, A. W. Ehlers, G. M. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11650–11651.
- [19] S. M. Bachrach, B. D. Gailbraeth, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4211–4214.
- [20] J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, New York, **1970**.
- [21] P. von R. Schleyer, D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2105–2109.
- [22] A. Marinetti, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4484–4485.
- [23] R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, New York, **1990**, S. 157–219.
- [24] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 667–668.
- [25] M. J. van Eis, H. Zappey, F. J. J. de Kanter, W. H. de Wolf, K. Lammertsma, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3386–3390.
- [26] a) L. N. Markovski, V. D. Romanenko, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6019–6090; b) R. Appel, F. Knoll, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *33*, 259–361.
- [27] A. L. Spek, PLATON. A multipurpose crystallographic tool, Universität Utrecht, Niederlande, **2001**.
- [28] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, J. M. M. Smits, C. Smykalla, The DIRIDIF97 program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory, Universität Nijmegen, Niederlande, **1997**.
- [29] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, **1997**.

## Alkalimetall-Tetrelid-Tetrelate: „Doppelsalze“ mit $[\text{E}_4]^{4-}$ -Zintl-Anionen ( $\text{E} = \text{Si, Ge}$ ) und den ersten dimeren Cyclotrisilicat-Ionen $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}**$

Stefan Hoffmann, Thomas F. Fässler,\* Constantin Hoch und Caroline Röhr\*

Der Einschluss neutraler oder geladener Elementcluster in Kanälen und Hohlräumen von Zeolithgerüsten ist eine gut untersuchte Methode zur Herstellung nanostrukturierter Materialien. Verbindungen mit Metall- und Halbleiterclustern definierter Größe unterliegen Quantum-size-Effekten und können in Abhängigkeit von der Partikelgröße veränderte katalytische Eigenschaften aufweisen.<sup>[1–4]</sup> Im Allgemeinen wird zur Herstellung der Komposite das Metall bzw. das halbleitende Element durch chemische oder physikalische Methoden in ein bestehendes Zeolithgerüst eingebracht. Der meist begangene Weg ist die Einlagerung von Molekülen und der Kationenaustausch mit anschließender Zersetzung der

[\*] Prof. Dr.-Ing. C. Röhr, C. Hoch  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Universität Freiburg  
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 761-2036012  
E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Prof. Dr. T. F. Fässler, S. Hoffmann  
Eduard-Zintl-Institut, Anorganische Chemie II  
Technische Universität Darmstadt  
Petersenstraße 18, 64287 Darmstadt (Deutschland)  
Fax: (+49) 6151-166029  
E-mail: faessler@ac.chemie.tu-darmstadt.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Verband der Chemischen Industrie, von der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, vom Bundesministerium für Forschung und Technik und von der Adolf-Messer-Stiftung unterstützt. T.F. und S.H. danken Herrn Prof. Dr. D. Günther für die LA-ICP-MS- und Herrn Dr. V. Shklover (beide ETH Zürich) für die EDX-Messungen, C.H. und C.R. danken Herrn M. Idilbi für die Unterstützung bei den präparativen Arbeiten.