

- c) A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020–4028; d) A. F. Littke, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 10–11; e) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3586–3587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3387–3388.
- [4] Beispiele: a) L. M. Alcazar-Roman, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12905–12906; b) S. R. Stauffer, S. Lee, J. P. Stambuli, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1423–1426; c) K. H. Shaughnessy, P. Kim, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2123–2132; d) J. F. Hartwig, M. Kawatsura, S. I. Hauck, K. H. Shaughnessy, L. M. Alcazar-Roman, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5575–5580.
- [5] Beispiele: a) W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, M. Grosche, C.-P. Reisinger, T. Weskamp, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*–*618*, 616–628; b) V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 186–190; c) W. A. Herrmann, C. Broßmer, C.-P. Reisinger, K. Öfele, M. Beller, T. H. Riermeier, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1357–1364; d) W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1989–1992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844–1847.
- [6] a) G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, C. Zhang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, *21*, 2866–2873; b) A. C. Hillier, G. A. Grasa, M. S. Viciu, H. M. Lee, C. Yang, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 69–82; c) A. C. Hillier, S. P. Nolan, *Platinum Met. Rev.* **2002**, *46*, 50–64; d) J. Huang, G. Grasa, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1307–1309; e) C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804–3805.
- [7] Beispiele: a) W. Mägerlein, A. F. Indolese, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 30–40; b) A. Zapf, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2908–2915; c) W. Mägerlein, A. Indolese, M. Beller, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2940–2943; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2856–2859; d) M. Gómez Andreu, A. Zapf, M. Beller, *Chem. Commun.* **2000**, 2475–2476; e) A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4315–4317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4153–4155; f) A. Ehrentraut, A. Zapf, M. Beller, *Synlett* **2000**, 1589–1592; g) M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, C. Broßmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1992–1993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1848–1849.
- [8] a) A. Fürstner, A. Leitner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 632–635; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 609–612; b) G. Y. Li, W. J. Marshall, *Organometallics* **2002**, *21*, 590–591; c) G. Y. Li, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1561–1564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1513–1516; d) M. L. Clark, D. J. Cole-Hamilton, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2721–2723; e) R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.* **2001**, 1540–1541; f) M. Feuerstein, H. Doucet, M. Santelli, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5923–5925; g) C. Zhang, M. L. Trudell, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 595–598; h) X. Bei, H. W. Turner, W. H. Weinberg, A. S. Guram, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6797–6803; i) X. Bei, T. Uno, J. Norris, H. W. Turner, W. H. Weinberg, A. S. Guram, *Organometallics* **1999**, *18*, 1840–1853.
- [9] T. Ishiyama, S. Abe, N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Lett.* **1992**, 691–694.
- [10] a) A. E. Jensen, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 79–85; b) R. Giovannini, T. Stüdemann, A. Devasagayaraj, G. Dussin, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3544–3553; c) M. Piber, A. E. Jensen, M. Rottländer, P. Knochel, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1323–1326; d) R. Giovannini, T. Stüdemann, G. Dussin, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2512–2515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2387–2390; e) A. Devasagayaraj, T. Stüdemann, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2592–2594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2723–2725.
- [11] a) M. Beller, M. Eckert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1026–1044; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1010–1027; b) M. Beller, M. Eckert, W. Moradi, H. Neumann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1562–1565; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1454–1457; c) M. Beller, M. Eckert, E. W. Holla, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5658–5661; d) M. Beller, M. Eckert, H. Geissler, B. Napierski, H.-P. Rebenstock, E. W. Holla, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 935–941; e) M. Beller, M. Eckert, F. Vollmüller, S. Bogdanovic, H. Geissler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1534–1536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1494–1496.
- [12] a) J. H. Kirchhoff, C. Dai, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2025–2027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1945–1947; b) Suzuki-Kupplung von Alkylbromiden: M. R. Netherton, C. Dai, K. Neuschütz, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10099–10100.
- [13] J. Terao, H. Watanabe, A. Ikumi, H. Kuniyasu, N. Kambe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4222–4223.
- [14] Cahiez et al. berichteten über die Kupplung von Grignard-Reagentien und Organomanganverbindungen mit Alkylbromiden in Gegenwart von Cu-Salzen und NMP: a) G. Cahiez, C. Chaboche, M. Jezequel, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2733–2737; b) G. Cahiez, S. Marquais, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 53–60.

## Ambiphilie, ein charakteristisches Reaktivitätsprinzip $\pi$ -gebundener Phosphorheterocyclen\*\*

Christian Topf, Timothy Clark,\*

Frank W. Heinemann, Matthias Hennemann, Susanne Kummer, Hans Pritzkow und Ulrich Zenneck\*

*Professor Gottfried Huttner zum 65. Geburtstag gewidmet*

Die Cyclooligomerisierung von Phosphaalkinen wie *t*BuC≡P **1** in der Koordinationssphäre reaktiver Metallkomplexe führt überwiegend zu  $\pi$ -Komplexen des Cyclodimers 1,3-Diphosphet<sup>[1–4]</sup> oder des Cyclotrimers 1,3,5-Triphosphabenzol.<sup>[5]</sup> Im Fall reaktiver Eisenkomplexe<sup>[6,7]</sup> oder freier Metallatome<sup>[8]</sup> werden jedoch Pentaphosphametallocene wie das Pentaphosphaferrocerenderivat **2** erhalten, zu deren Bildung wenigstens eine P-C-Dreifachbindung gespalten werden muss (Schema 1).

Da Phosphametallocene gut zugängliche Substanzen mit vielen interessanten Eigenschaften und Anwendungen sind,<sup>[9]</sup> besteht Interesse daran, ihre Bildung mechanistisch aufzuklären. Da eine vollständige Spaltung von **1** auch an einem Übergangsmetall energetisch unrealistisch scheint, gehen wir davon aus, dass primär am Metallzentrum gebildete Cycloaditionsprodukte von **1** intra- oder intermolekular wechselwirken und hierdurch ein effektiver Austausch von P-Atomen oder *t*BuC-Fragmenten schon bei milden Reaktionsbedingungen möglich sein sollte. Ansatzpunkt für unsere Annahme

[\*] Prof. Dr. U. Zenneck, Dipl.-Chem. C. Topf, Dr. F. W. Heinemann, Dr. S. Kummer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlanger Straße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)

Fax: (+49) 9131-852-7367

E-mail: zenneck@chemie.uni-erlangen.de

Priv.-Doz. Dr. T. Clark, Dipl. Chem. M. Hennemann

Computer-Chemie-Centrum der Universität Erlangen-Nürnberg, Nägelsbachstraße 25, 91054 Erlangen (Deutschland)

Fax: (+49) 9131-852-6565

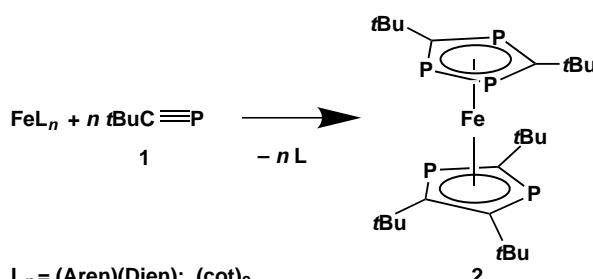
E-mail: clark@chemie.uni-erlangen.de

Dr. H. Pritzkow

Anorganisches-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, 69121 Heidelberg (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. M.H. und C.T. danken dem DFG-Graduiertenkolleg 167 (Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen) an der Universität Kaiserslautern für Stipendien.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter [http://www.angewandte.de](http://www angewandte de) zu finden oder beim Autor anzufordern.

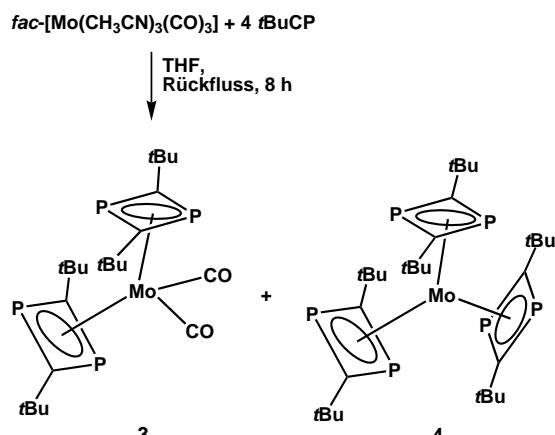


$L_n = (\text{Aren})(\text{Dien}); (\text{cot})_2$

Schema 1. Bildung des Pentaphosphaferrrocens 2.

ist die starke intramolekulare Wechselwirkung Mo-koordinierter 1,3-Diphosphhetliganden, über die wir hier berichten. Sie kann als neuartiges Modell für den einleitenden Schritt des Austauschs von Ringgliedern  $\pi$ -koordinierter P-Heterocyclen dienen.

Wir haben *fac*-[Mo(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>] mit **1** umgesetzt, um [Mo(2,4-Di-tBu-1,3-diphosphhet)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] **3** zu synthetisieren. Anders als bei früheren Umsetzungen von Mo-Carbonylkomplexen mit **1**,<sup>[10,11]</sup> konnten wir **3** tatsächlich als Hauptprodukt isolieren. Überraschenderweise entstand auch der Komplex [Mo(2,4-Di-tBu-1,3-diphosphhet)<sub>3</sub>] **4** als Nebenprodukt. Die molekulare Struktur von **4** im Festkörper zeigt eine Auffälligkeit: Zwischen zwei von drei Ringen ist der P-C-Abstand mit 215 pm unerklärlich klein (Schema 2).<sup>[12]</sup>



Schema 2. Bildung von (1,3-Diphosphet)-Mo-Komplexen.

Die bei tiefen Temperaturen auftretenden Unterschiede zwischen unseren und publizierten Daten haben uns veranlasst, die Struturchemie von **4** genauer zu untersuchen. Hierzu analysierten wir die Struktur von Einkristallen bei 100, 150, 200, 240 und 293 K. Wir bemerkten dabei eine intramolekulare, vollständig reversible topotaktische Reaktion zwischen den Liganden des Komplexes im Einkristall. In der Abbildung 1 sind die beiden Extrempunkte der Molekülstrukturen von **4** bei 100 (**4a**) und 293 K (**4b**) überlagert. **4b** ist im Rahmen der Fehlergrenzen identisch mit den publizierten Ergebnissen.<sup>[12,13]</sup> (Abbildung 1)

Den Erfordernissen einer topotaktischen Reaktion entsprechend weisen die Strukturen **4a** und **4b** große Gemeinsamkeiten auf.<sup>[14]</sup> Das Hauptfragment Mo(C<sub>3</sub>P<sub>3</sub>C<sub>4</sub>P<sub>4</sub>)(C<sub>5</sub>P<sub>5</sub>C<sub>6</sub>P<sub>6</sub>) verändert sich nur minimal,

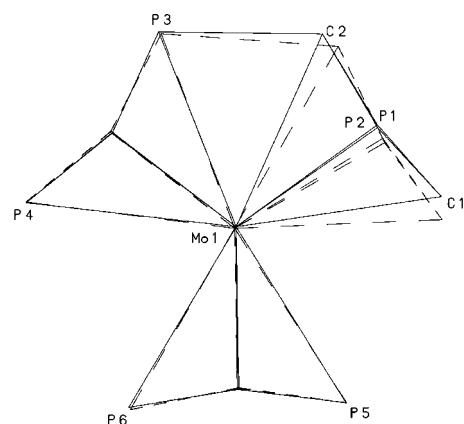
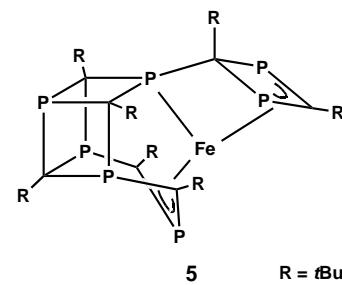


Abbildung 1. Seitenansicht der überlagerten Molekülstrukturen von **4** im Einkristall bei 100 K (**4a**, durchgezogen) und bei 293 K (**4b**, gestrichelt). Die tert-Butylgruppen der Ringe wurden der Übersicht halber weggelassen.<sup>[13]</sup> Ausgewählte Abstände **4a** [**4b**] [ $\Delta = 4a - 4b$ ] in pm: Mo1-C2 256.69(19) [254.2(3)] [+ 2.48], C2-C21 157.6(3) {156.2(4)} [+ 1.4], C1-P1 179.3(3) {181.5(3)} [- 2.2], C2-P1 189.3(2) {186.4(3)} [+ 2.9], C3-P3 181.5(2) {180.1} [+ 1.4], C1-P5 275.9(13) {251.0(21)} [+ 24.9], C2-P3 198.8(2) {215.1(4)} [- 16.3].

während sich C1P1C2P2 bei **4a** auf den Ring C3P3C4P4 zu bewegt hat (zur Nummerierung siehe Hintergrundinformationen). Der auffällig kleine interannulare Abstand C2-P3 verringert sich von 215.1 in **4b** auf 198.8 pm in **4a**, was mit einer geringfügig gedehnten Einfachbindung gut vereinbar ist.<sup>[15]</sup> Mit der Annäherung um 16.3 pm geht eine Aufweitung des Zwischenringabstands C1-P5 um 24.9 pm und eine Lokalisierung der  $\pi$ -Wechselwirkungen im Ring C1P1C2P2 für **4a** einher, die keine Entsprechung in den anderen Ringen hat. Dort findet man nur wenig voneinander abweichende P-C-Bindungslängen. Die Abstände C2-P1 und C2-P2 mit im Mittel 189.2 pm sprechen für P-C-Einfachbindungen, während die Abstände C1-P1 und C1-P2 mit 179.2 und 179.3 pm auf merkliche Doppelbindungsanteile deuten.

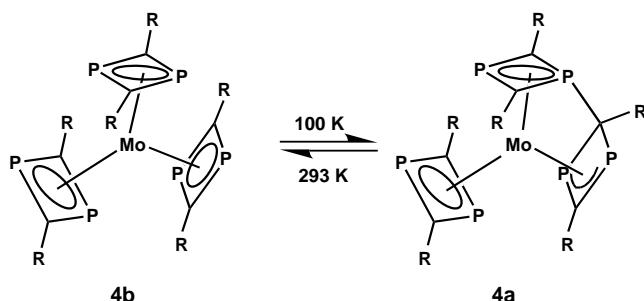
Ein fast identisches Strukturinkrement findet man im Eisenkomplex **5** eines polycyclischen Heptamers von **1**. Bei



5      R = tBu

**5** ist die Beschreibung der Bindungssituation des koordinierten Vierrings als 1,3-Diphosphhetenyl klar. Es handelt sich um ein sp<sup>3</sup>-C-verbrücktes,  $\pi$ -koordiniertes Diphosphhaallylsystem. Bei **5** sind die beiden P-C-Abstände der Diphosphhaallyleinheit 178 pm groß und die intraannularen P-C-Einfachbindungen 191 und 192 pm lang (Schema 3).<sup>[16]</sup>

Die gleiche Interpretation bietet sich für **4a** an. Der schon bei Raumtemperatur enge P-C-Kontakt zwischen den Ringen wird in der Kälte so weit verstärkt, dass die Wechselwirkung C2-P3 als kovalente Bindung zwischen den Ringen anzusehen



Schema 3. Molekulare Beschreibung der topotaktischen Bindungsbildung.

ist. C2 geht dabei in ein  $sp^3$ -hybridisiertes Zentrum über, es verliert seine Beteiligung am delokalisierten  $\pi$ -System des Rings und die Bindung Mo1-C2 wird gelöst. Sowohl das Bilden der Bindung P3-C2 als auch die Vergrößerung des Zwischenringabstandes C1-P5 erfolgt im untersuchten Temperaturintervall kontinuierlich und vollständig reversibel (Abbildung 2).

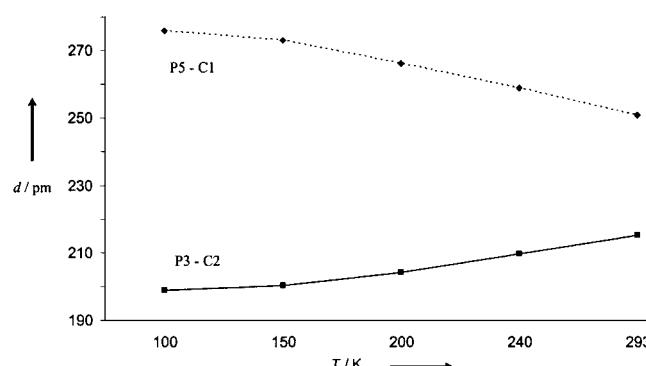
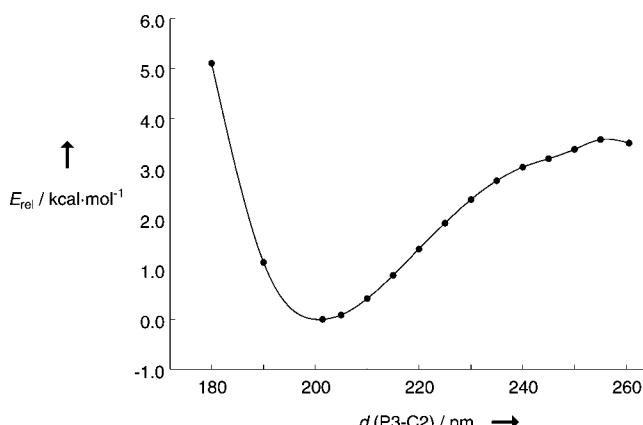


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit der Abstände P3-C2 und P5-C1 in pm. 100 K: P3-C2 198.8(2), P5-C1 275.9(13); 150 K: 200.3(6), 273.0(14); 200 K: 204.0(1), 266.2(16); 240 K: 209.6(1), 259.0(15); 293 K: 215.1(4), 251.0(21).

Bislang sind weder derartige intramolekulare Verknüpfungsreaktionen zwischen  $\pi$ -Liganden am Metall noch der Strukturtyp des gebildeten bicyclischen Liganden beschrieben worden. Reversible chemische Reaktionen unter Erhalt des Einkristalls sind zumindest für Metallkomplexe sehr selten.<sup>[17]</sup> Als qualitative Erklärung für den Sachverhalt nehmen wir einen nucleophilen Angriff des freien Elektronenpaares von P3 auf C2 an. Trotz des Wegfalls der Bindung Mo1-C2 in **4a** bleibt die Summe der von den Liganden eingebrachten  $\pi$ -Elektronen konstant, da das 1,3-Diphospaallyl-Teilsystem als formales Anion aufzufassen ist. Die Aromatizität des C3P3C4P4-Ringes bleibt dagegen erhalten, wie aus quantenmechanischen Berechnungen ersichtlich ist. P3 bildet somit formal ein pyramidales Phosphoniumzentrum, was ein weiteres interessantes Strukturdetail ist.<sup>[18]</sup>

Um die Bindungsverhältnisse von **4** analysieren zu können, wurden DFT-Rechnungen an den Modellverbindungen Tris(2,4-dimethyl-1,3-diphosphet)moibydän **6** und dem unsubstituierten Grundkörper **7**

durchgeführt. Die Rechnungen erfolgten mithilfe des im Gaussian 98<sup>[19]</sup> implementierten B3LYP-Hybrid-Dichtefunktional<sup>[20]</sup> und des LanL2DZ-Basisatz.<sup>[21]</sup> Der Basisatz wurde um einen Satz d-Funktionen mit Exponenten von 0.6 und 0.34 auf C und P sowie p-Funktionen mit Exponenten von 0.072 auf Mo erweitert.<sup>[22]</sup> Für die Modellverbindungen wurden Pfadrechnung durchgeführt, wobei der Abstand P3-C2 (gleichbedeutend mit C1-P5) im Bereich von 180 bis 260 pm variiert wurde. Die resultierende Reaktionskoordinate ist in Abbildung 3 dargestellt.

Abbildung 3. Berechnete Reaktionskoordinate **6a** → **6b**.

Es ergeben sich zwei gleichwertige  $C_s$ -symmetrische Minimumstrukturen mit einem P3-C2- oder P5-C1-Abstand von je 201.4 pm (**6a**) und eine um 3.5 kcal mol<sup>-1</sup> instabilere  $C_{2v}$ -symmetrische Übergangsstruktur mit P-C-Abständen von 260.7 pm (**6b**; Abbildung 4). Bei **7** erhält man hingegen ein breites und flaches Energieprofil ohne ausgeprägte strukturelle Präferenzen. Für das  $C_s$ -symmetrische **6a** ergibt sich eine überraschend gute Übereinstimmung mit der bei 100 K im Einkristall ermittelten Molekülstruktur **4a**. Sogar die kritischen Abstände C2-P3 und Mo1-C2 sind fast gleich. Größere

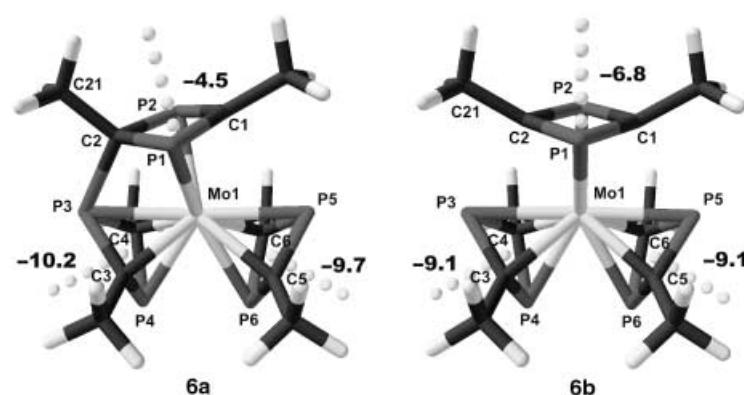


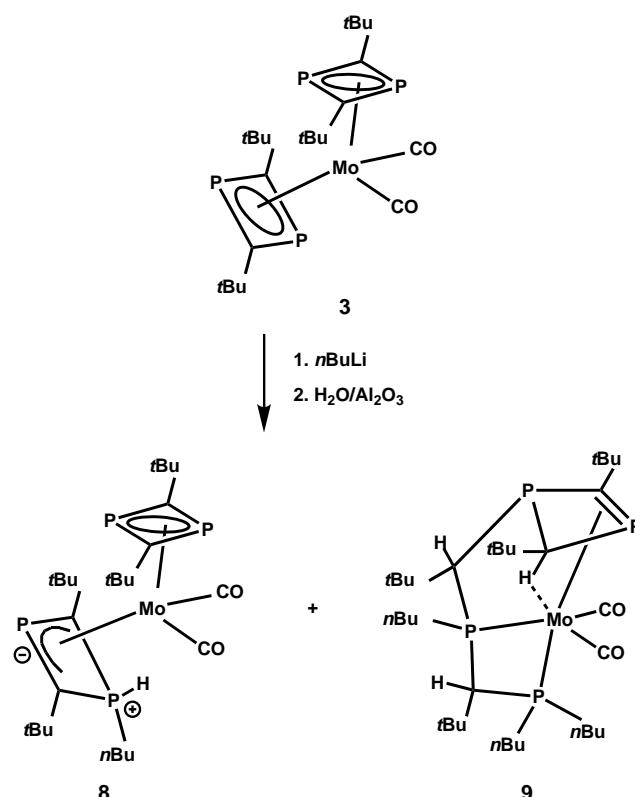
Abbildung 4. Berechnete Strukturen und NICS-1-Werte für den Grundzustand **6a** und den Übergangszustand **6b** von **6**. Ausgewählte Abstände **6a** [**6b**] [ $\Delta = \mathbf{6a} - \mathbf{6b}$ ] in pm, Nummerierung analog **4**: Mo1-C2 256.9 [245.8] [+11.1], C2-C21 154.2 [152.3] [+1.9], C1-P1 180.3 [184.5] [-4.2], C2-P1 192.7 [184.5] [+8.2], C3-P3 186.6 [182.3] [+4.3], C3-P4 185.4 [185.1] [+0.3], C1-P5 306.0 [260.7] [+45.3], C2-P3 201.4 [260.7] [-59.3]. Ausgewählte Wiberg-Bindungsordnungen **6a** [**6b**]: Mo1-C2 0.1966 [0.3688], Mo1-P3 0.2678 [0.3177], C2-C21 1.0253 [1.0611], C1-P1 1.0995 [0.9808], C2-P1 0.8577 [0.9808], C3-P3 0.9063 [1.0081], C3-P4 0.9686 [0.9525], C1-P5 0.1044 [0.2458], C2-P3 0.6940 [0.2458].

Unterschiede gibt es für die nichtbindenden Zwischenringabstände C1-P5 (306.0 gegenüber 275.9 pm) und P4-P6 (263.0 gegenüber 278.0 pm). Das wird vermutlich durch die Vereinfachung der Substituenten (Me statt *t*Bu) verursacht und schränkt deshalb den Wert der Modellierung nicht signifikant ein.

Zur Analyse der Bindungssituation haben wir Wiberg-Bindungsordnungen<sup>[23]</sup> bestimmt. Alle aus den Strukturdaten abgeleiteten Interpretationen werden durch die Bindungsordnungen bestätigt. Am deutlichsten zeigt sich das an der Wechselwirkung P3-C2, die eine Bindungsordnung von 0.69 für **6a** aufweist, aber nur 0.25 für **6b**. Die Bindungsordnung für Mo1-C2 nimmt beim Übergang **6b**→**6a** deutlich (0.37→0.20), die für Mo1-P3 weit weniger deutlich ab (0.32→0.27). Das Fragment Mo1-C3P3C4P4 bleibt also von der interannularen Wechselwirkung P3-C2 fast unberührt, während die Bindung Mo1-C2 stark geschwächt wird und das Mo-Diphosphoryl-System Mo1-C1P1P2 resultiert. Die Wechselwirkungen C1-P1 und C1-P2 werden stärker (Bindungsordnung: 0.98→1.10) und C2-P1/C2-P2 schwächer (Bindungsordnung: 0.98→0.86). Gleiche Befunde liefern die Kernunabhängigen chemischen Verschiebungen (NICS)<sup>[24]</sup> (Abbildung 4), die die cyclische Delokalisation der π-Ligandenelektronen oder die Aromatizität der Liganden beschreiben und die durch natürliche Populationsanalyse (NPA)<sup>[25]</sup> berechneten Atomladungen. Die Aromatizität des 1,3-Diphosphhetenylrings C1P1C2P2 sinkt danach deutlich ab, während sie für den C3P3C4P4-Ring sogar geringfügig ansteigt. P3 ist nach der NPA in **6a** um 0.1 positiver als in **6b**, während C2 um -0.15 negativer wird. Das deutet auf den partiellen Ladungstransfer von P3 auf C2. Der Parameter folgt also der formalen Betrachtung eines nucleophilen Angriffs von P3 auf C2. Da alle theoretisch für **6a** bestimmten Parameter bestens mit der im Festkörper experimentell bestimmte Molekülstruktur **4a** harmonieren, werten wir dies als Hinweis darauf, dass **4a** tatsächlich das thermodynamische Minimum für den Komplex **4** ist. Die Einflüsse der *t*Bu-Substituenten und des Molekülgitters auf die Verknüpfung der Liganden sind demnach zweitrangig. Die Gitterkräfte sorgen dessen ungeachtet für die Synchronisation der intramolekularen Reaktion im Einkristall, die deshalb topotaktisch ablaufen kann.

1,3-Diphosphhetliganden weisen also neben ihren a priori nucleophilen auch elektrophile Eigenschaften auf – sie sind demnach ambiphil. Für die Elektrophilie neutraler Diphosphhetkomplexe gibt es erst einen einzigen Hinweis.<sup>[26]</sup> Zur Prüfung haben wir **3** mit *n*BuLi als Nucleophil umgesetzt und die Reaktionsprodukte anschließend protoniert. Dabei konnten wir entweder eine oder drei *n*-Butylgruppen addieren und das [Mo(CO)<sub>2</sub>(1,3-Diphosphet)(1,3-diphosphhetenyl)]**8** sowie den [Mo(CO)<sub>2</sub>(1,3-Diphospheten-3-diphosphaoctyl)]-Abkömmling **9** isolieren (Schema 4, Abbildung 5).<sup>[27]</sup>

Beide Komplexe weisen Strukturmerkmale auf, die eine tiefgehende theoretische Analyse erfordern. Diese Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen. Besonders schwierig ist die Bindungssituation des Vierrings P1C1P2C6 von **9** zu verstehen: Beim Protonierungsschritt wird ein Phosphaallylsystem wie in **8** vermieden, obwohl dies scheinbar ohne Probleme möglich ist. Stattdessen entsteht ein 1,3-Diphospheten-Ligand, der primär nur zwei π-Elektronen auf das Zentralmetall



Schema 4. Addition von Nucleophilen.

übertragen kann. Eine agostische Wechselwirkung C6-H1-Mo1<sup>[28]</sup> verhilft hier dem Metall zu einer 18-Valenzelektronen-Struktur. Die eindeutig bestimmte Konnektivität der Molekülbausteine führt uns aber zur Kernfrage des Projekts. Zusammensetzungen und Molekülstrukturen von **8** und **9** beweisen die Elektrophilie von Mo<sup>0</sup>-koordinierten 1,3-Diphosphhetliganden. Wie beim Kation des Salzes [Mo(CO)<sub>2</sub>(indenyl)(2,4-di-*t*Bu-1,3-diphosphet)]<sup>+</sup> $\text{BF}_4^-$ <sup>[29]</sup> erfolgt der erste Angriff des Nucleophils am Phosphoratom. Eine stereoselektive Protonierung der Metallseite des Phosphoratoms schließt die Reaktionsfolge für **8** ab, was den Eintritt des Carbanions von außen belegt.<sup>[26]</sup> Wie bei **4a** entsteht ein cyclisches Heteroallylsystem; hier ist es ein 2-Phosphaallyl. Da beim intramolekularen nucleophilen Angriff ein Ring-C-Atom, bei der intermolekularen Variante jedoch ein P-Atom die Rolle des Elektrophils übernimmt, ist die Elektrophilie der beiden Ringglieder für (1,3-Diphosphet)Mo<sup>0</sup>-Einheiten in etwa gleich.

Die von den Phosphoratomen verursachte Ambiphilie der 1,3-Diphosphhetliganden ist ein bislang unbeachtetes Charakteristikum von Diphosphhetkomplexen. Die steuernde Wirkung dieser Ambiphilie auf die Reaktivität der Komplexe können wir erst in Ansätzen erkennen, denn bislang haben sich 1,3-Diphosphhetkomplexe als äußerst robuste Substanzen erwiesen.<sup>[30]</sup> Dass die intramolekulare ambiphile Reaktivität von 1,3-Diphosphhetliganden auch bei starker Konkurrenz durch anderer Nucleophile zum Zuge kommen kann, zeigt der mehrzähnige Ligand von **9**. Obwohl drei Carbanionen an einen Ring addiert werden, ist die P2-C18-Bindung zwischen dem bleibendem Ring und seiner neuen Seitenkette das Resultat eines intramolekularen Schritts. Als Konsequenz

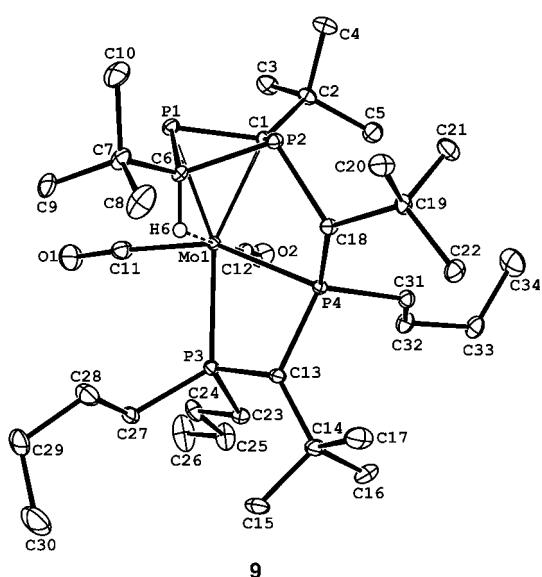
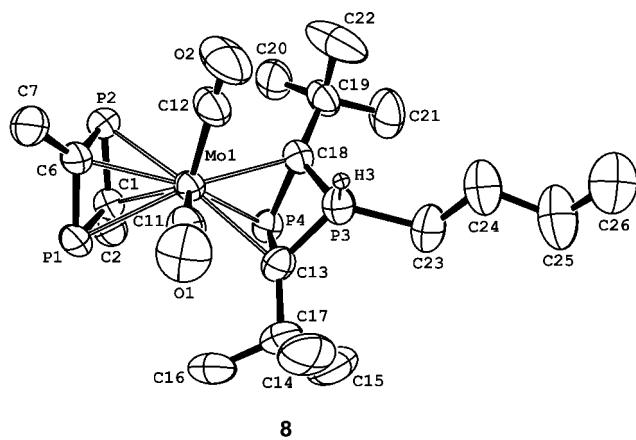


Abbildung 5. Molekülstrukturen von **8** (298 K) und **9** (100 K) im Einkristall. Mit der Ausnahme von H3 wurden die Wasserstoffatome und die Methylgruppen der quartären C-Atome C2 und C7 von **8** weggelassen. Bei **9** wurden die Wasserstoffe mit Ausnahme von H6 weggelassen.<sup>[27]</sup>

verliert der angegriffene Ring nicht nur sein  $\pi$ -System, er wird auch zur Kette aufgeschnitten.

1,3-Diphosphete und vermutlich auch andere ungesättigte P-Heterocyclen können dank ihrer Ambiphilie mit nucleophilen oder elektrophilen Liganden starke intramolekulare Wechselwirkungen eingehen. Das ist ein neuer Ansatzpunkt für Hypothesen zur Klärung komplexer Reaktionsfolgen von  $\pi$ -Liganden mit freien Elektronenpaaren in der Koordinationssphäre von Metallen, wie sie etwa bei der Bildung von Pentaphosphametallocenen aus Phosphaalkinen angenommen werden müssen. Nimmt man den eingangs zitierten Prozess zur Bildung von 1,3-Diphosphet- und 1,3,5-Triphosphabenzol-Liganden<sup>[1-5]</sup> als einleitenden Schritt an, kann wie bei **4** eine P-C-Bindung zwischen den Liganden gebildet werden. Wir haben dies in orientierenden DFT-Rechnungen für [Fe(1,3,5-triphosphabenzol)(1,3-Diphosphet)] überprüft und dabei die grundsätzliche Gültigkeit dieses Ansatzes geklärt. Ausgehend von der Verknüpfung der Liganden bereitet der Austausch von Ringgliedern dann keine grundlegenden gedanklichen Probleme mehr.

Auch andere ungeklärte Ligandaufbaureaktionen sind vermutlich auf die Ambiphilie von P-Atomen in koordinierten Heterocyclen zurückzuführen. Das gilt beispielsweise für [(2,4-Di-tBu-1,3-diphosphet)<sub>3</sub>W] mit einem P-C-Abstand von 207.1 pm zwischen den Ringen bei 200 K,<sup>[31]</sup> für die P-C-Bindung zwischen dem Pentamerliganden von **5**<sup>[16]</sup> sowie für die formalen Additionsprodukte von koordinierten 1,3-Diphospheten oder 1-Phospheten mit Phosphaalkinen. Hierbei treten wieder  $\pi$ -koordinierte Phosphaallyl-Teilstrukturen auf.<sup>[32]</sup>

Eingegangen am 23. April 2002 [Z19142]

- P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 644; P. Binger, R. Milczarek, R. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Raabe, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 637.
- P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737.
- P. Binger, B. Biedenbach, R. Schneider, M. Regitz, *Synthesis* **1989**, 960.
- T. Wetling, G. Wolmershäuser, P. Binger, M. Regitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1541.
- R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 908; P. Binger, S. Leininger, J. Stannek, B. Gabor, M. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2227; F. Tabellion, A. Nachbauer, S. Leininger, C. Peters, M. Regitz, F. Preuss, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1233.
- M. Driess, D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, U. Zenneck, M. Regitz, W. Rösch, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, C35.
- P. Binger, G. Glaser, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, C28.
- A. G. Avent, F. G. N. Cloke, K. R. Flower, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, D. M. Vickers, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2406; F. G. N. Cloke, K. R. Flower, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1659.
- P. Lemoine, M. Gross, P. Braunstein, F. Mathey, B. Deschamps, J. H. Nelson, *Organometallics* **1984**, *3*, 1303; R. F. Winter, W. E. Geiger, *Organometallics* **1999**, *18*, 1827; B. Breit, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *134*, 143; B. Breit, R. Paciello, B. Geißler, M. Röper, BASF AG, Deutschland, Deutsches Patent DE 196 21 967 A1 **1997** [*Chem. Abstr.* **1998**, *J28*, 129496]; R. Paciello, E. Zeller, B. Breit, M. Röper, BASF AG, Deutschland, Deutsches Patent DE 197 43 167 A1 **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, *130*, 237700]; L. Brassat, B. Ganter, C. Ganter, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2148; C. Ganter, C. Kaulen, U. Englert, *Organometallics* **1999**, *18*, 5444; K. Tanaka, S. Qiao, M. Tobisu, M. M.-C. Lo, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9870; E. J. M. de Boer, Shell, Welt-patentantrag 95/04087 **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, *J23*, 199670]; E. J. M. Boer, I. Gilmore, F. Korndorfer, A. D. Horton, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 155; E. Urnēžius, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. V. Ragué Schleyer, *Science* **2002**, 295, 832.
- P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), G. Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 96.
- M. Scheer, J. Krug, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 399.
- F. G. Cloke, K. R. Flower, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 489.
- Strukturdaten von **4**:  $C_{30}H_{54}MoP_6$ ,  $M = 696.49$ , triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$ , Messung mit Bruker-AXS-Smart1000-Flächenzähler ( $Mo_K\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , Graphitmonochromator) bei 100, 150, 200, 240, 293 K bis  $\Theta = 32^\circ$ , Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXTL NT V5.10),<sup>[33]</sup> Zellparameter für **4a**:  $a = 10.7538(14) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.0127(14) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.9561(19) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 79.585(3)^\circ$ ,  $\beta = 74.568(3)^\circ$ ,  $\gamma = 89.650(3)^\circ$ ,  $V = 1677.6(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.379 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.696 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 732$ ,  $R_1 = 0.0354$  (für 10 962 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.0925$  (für sämtliche Daten). Zellparameter für **4b**:  $a = 10.7548(12)$ ,  $b = 11.0149(13)$ ,  $c = 15.3513(18) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 78.310(2)$ ,  $\beta = 74.916(2)$ ,  $\gamma = 87.842(2)^\circ$ ,  $V = 1719.3(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.345 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.679 \text{ mm}^{-1}$ , 8524 unabhängige Reflexe,  $R_1 = 0.0373$

- (für 8524 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.089$  (für sämtliche Daten). CCDC-184248–184252 (**4** bei 100, 150, 200, 240 und 293 K) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] Y. Ohashi in *Reactivity in Molecular Crystals* (Hrsg.: Y. Ohashi), VCH, Weinheim, **1993**.
- [15] M. Hofmann, U. Zenneck in *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise Of A New Domain* (Hrsg.: F. Mathey), Elsevier Science, Amsterdam, **2001**, S. 170.
- [16] U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 126; D. Hu, H. Schäufele, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 900; D. Hu, Dissertation, Universität Heidelberg, **1990**.
- [17] E. J. Miller, T. B. Brill, A. L. Reingold, W. C. Fulz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7580; U. Englert, B. Ganter, T. Wagner, W. Kläui, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 970.
- [18] M. Driess, J. Aust, K. Merz, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3967; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3677.
- [19] 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 98 (Revision A.7)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [20] a) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; d) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [21] a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270; b) W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284; c) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299; d) T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay in *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: H. F. Schaefer III), Plenum, New York, **1976**, S. 1.
- [22] a) S. Huzinaga, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, Amsterdam, **1984**; b) K. Raghavachari, G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062.
- [23] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083.
- [24] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- [25] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [26] A. S. Weller, C. D. Andrews, A. D. Burrows, M. Green, J. M. Lynam, M. F. Mahon, C. Jones, *Chem. Commun.* **1999**, 2147.
- [27] Strukturdaten von **8**:  $C_{26}H_{46}MoO_2P_4$ ,  $M = 610.45$ , triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$ , Zellparameter  $a = 10.116(5)$ ,  $b = 11.312(5)$ ,  $c = 13.960(6)$  Å,  $\alpha = 77.17(4)$ ,  $\beta = 89.52(4)$ ,  $\gamma = 87.07(4)$ °,  $V = 1556(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.303$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.647$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 640$ , Messung auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m/V, graphitmonochromatisierte MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å) bei 298 K im 2θ-Bereich von 3.70 bis 54.00°, 6790 symmetrieunabhängige Reflexe, Strukturlösung wie bei **4**,  $R_1 = 0.0479$  (für 4782 Reflexe mit  $F_0 \geq 4.0\sigma(F)$ ),  $wR_2 = 0.1179$  (für sämtliche Daten). Die Lage des an P3 gebundenen H-Atoms wurde einer Differenzfouriersynthese entnommen. Alle anderen H-Atome befinden sich in nach geometrischen Gesichtspunkten berechneten Lagen. Strukturdaten von **9**:  $C_{34}H_{66}MoO_2P_4$ ,  $M = 726.69$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$ ,  $a = 14.4264(4)$ ,  $b = 20.6977(3)$ ,  $c = 25.7650(6)$  Å,  $V = 7693.3(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.255$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.534$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 3104$ , Messung auf einem Nonius-Kappa-CCD (MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å, Graphit-monochromator) bei 100 K im 2θ-Bereich von 6.7° bis 64.0°, 13322 symmetrieunabhängige Reflexe, Strukturlösung wie bei **4**,  $R_1 = 0.0445$  (für 8044 Reflexe mit  $F_0 \geq 4.0\sigma(F)$ ),  $wR_2 = 0.0923$  (für sämtliche Daten), die Lagen aller H-Atome konnten einer Differenzfouriersynthese entnommen werden. CCDC-184253 (**8**) und CCDC-184254 (**9**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [28] L. Brammer, B. J. Dunne, M. Green, G. Moran, A. G. Orpen, C. Reeve, C. J. Schaverien, *J. Chem. Soc. Dalton* **1993**, 1747.
- [29] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, M. Green, J. F. Nixon, *J. Organometal. Chem.* **1994**, *466*, 153.
- [30] F. Knoch, S. Kummer, U. Zenneck, *Synthesis* **1996**, 265.
- [31] M. Scheer, persönliche Mitteilung, M. Schiffer, Dissertation, Universität Karlsruhe, **2000**, S. 78.
- [32] P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 463.
- [33] SHELXTL NT 5.10, Bruker AXS, **1998**, Madison, WI, USA.

## Stereoselektive Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadiinen: Zugang zu alternierenden *cis-trans*-1,2-(Cyclopent-1-enyl)vinylenen durch optimierte Molybdän-Imidoalkyliden-Initiatoren

Udo Anders, Oskar Nuyken,\*  
Michael R. Buchmeiser\* und Klaus Wurst

Lösliche konjugierte organische Polymere haben aufgrund ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften ein hohes Anwendungspotenzial,<sup>[1]</sup> insbesondere für leitende oder halbleitende Polymere, organische Leuchtdioden, Kunststoffsolzellen oder allgemeiner für ein- und zweidimensionale molekulare Drähte. Für eine erfolgreiche Anwendung ist eine präzise definierbare Polymerstruktur maßgeblich. Die Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadiinen mit Substituenten in 4-Position öffnet einen Zugang zu Polyenen mit regelmäßig angeordneten cyclischen Einheiten entlang der Polymerhauptkette.<sup>[2,3]</sup> Die Synthese solcher Polymere gelang unter Verwendung von Ziegler-,<sup>[4]</sup> Pd-<sup>[5]</sup> und binären/ternären Mo-

[\*] A. Univ.-Prof. Dr. M. R. Buchmeiser  
Institut für Analytische Chemie und Radiochemie  
Universität Innsbruck  
Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Österreich)  
Fax: (+43) 512-507-2677  
E-mail: michael.r.buchmeiser@uibk.ac.at

Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken, U. Anders  
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe  
Technische Universität München  
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-289-13562  
E-mail: oskar.nuyken@ch.tum.de

Dr. K. Wurst  
Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie  
Universität Innsbruck  
Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Österreich)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.