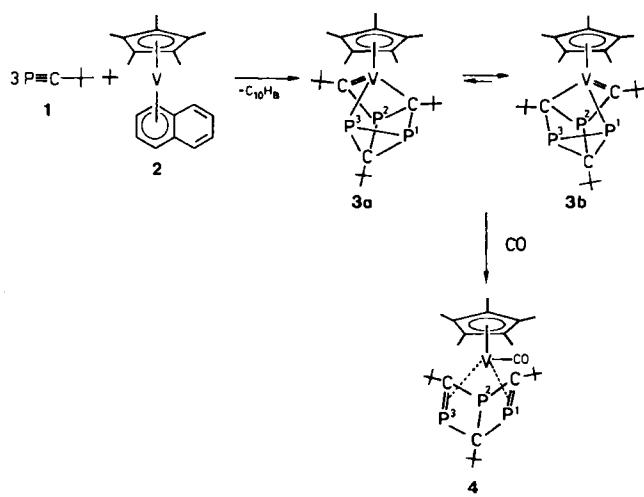


Metallinduzierte Cyclotrimerisierung eines λ^3 -Phosphaalkins: Bildung von Vanadium-komplexierten Valenzisomeren eines 1,3,5-Triphosphabenzols**

Von Roman Milczarek, Wolfgang Rüsseler, Paul Binger*, Klaus Jonas, Klaus Angermund, Carl Krüger und Manfred Regitz

tert-Butylphosphaacetylen **1** cyclodimerisiert an η^5 -Cyclopentadienylmetall-Komplexen: Während aus **1** und Cyclopentadienyl-bis(ethen)cobalt unter Verdrängung des Ethens ein λ^3 -1,3-Diphosphacyclobutadiencobalt-Komplex entsteht^[1,2], erhält man aus dem in situ gewonnenen Cp_2Zr -Fragment und **1** einen 1,3-Diphosphabicyclo[1.1.0]butan-2,4-diylzirkonium-Komplex^[3]. Freie oder komplexierte Cyclotrimeren von λ^3 -Phosphaacetylenen^[4] waren bisher unbekannt^[**]. Wir berichten im folgenden über eine metallinduzierte Cyclotrimerisierung eines λ^3 -Phosphaalkins.

Die Umsetzung von *tert*-Butylphosphaacetylen **1** mit dem als Quelle für Cp^*V -Einheiten ($\text{Cp}^* = \eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl) geeigneten Naphthalinvanadium-Komplex **2**^[5] liefert unter Freisetzung von Naphthalin in exothermer Reaktion einen neuen Organovanadium-Komplex der Zusammensetzung $[\text{Cp}^*\text{V}(\text{PC}_t\text{Bu})_3]$ **3** (MS, Ele-



mentaranalyse) als dunkelbraune Kristalle. Bei Raumtemperatur nimmt **3** bereitwillig 1 mol CO auf, wobei der Komplex **4** (MS, Elementaranalyse) in Form dunkelgrüner Kristalle entsteht.

Die Kristallstrukturanalysen von **3** und **4** zeigen, daß in beiden Verbindungen die drei Phosphaalkine als Valenzisomere des 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triphosphabenzols am Vanadiumzentrum gebunden sind (Abb. 1). Der C_3P_3 -Ligand im Komplex **3** kann von einem 1,3,5-Triphosphapris-

man abgeleitet werden, wobei bindende Wechselwirkungen zwischen $\text{P}1$ und $\text{C}1$ sowie $\text{C}1$ und $\text{C}11$ (siehe Abb. 1 oben) fehlen. Im Komplex **4** ist der C_3P_3 -Ligand eindeutig als 1,3,5-Triphospha-Dewar-Benzol gebunden (Abb. 1 unten).

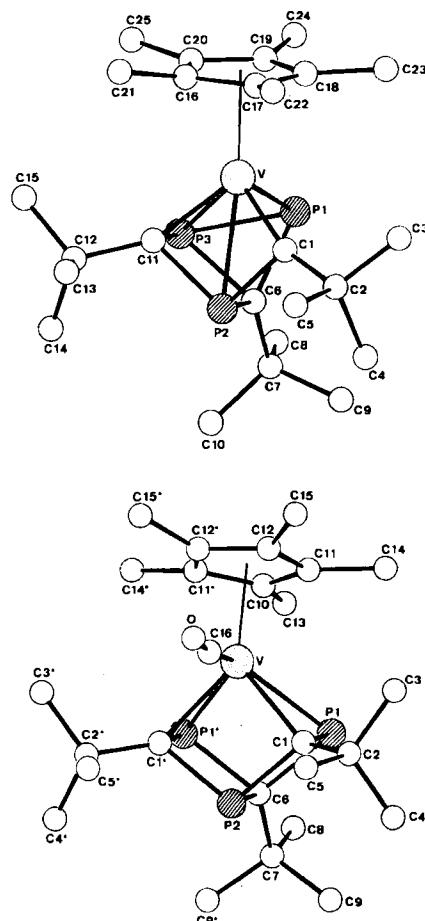


Abb. 1. Oben: Struktur von **3** im Kristall. $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{P}_3\text{V}$, $a = 9.664(2)$, $b = 17.935(3)$, $c = 16.015(1)$ Å, $\beta = 101.91(1)$ °, $V = 2716.0$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.19$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.36$ cm $^{-1}$, $Z = 4$, Raumgruppe: $P2_1/n$, 6537 gemessene Reflexe ($\pm h, +k, +l$) (gemittelt gemäß Punktsymmetrische 2/m), 6120 unabhängige Reflexe, davon 4424 beobachtet ($J > 2\sigma(J)$), empirische Absorptionskorrektur (min: 0.861, max: 1.083), 262 verfeinerte Parameter, $R = 0.043$, $R_w = 0.050$. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: V-P1 2.382(1), V-P2 2.437(1), V-P3 2.702(1), V-C1 1.849(3), V-C11 1.993(3), PI-P3 2.206(1), PI-C6 1.845(3), PI-C1 3.047(3), P2-C1 1.850(3), P2-C6 1.904(3), P2-C11 1.842(3), P3-C6 1.915(3), P3-C11 1.937(3), C6-P1-P3 55.6(1), C6-P1-V 87.3(1), P3-P1-V 72.1(1), C11-P2-C6 88.9(1), C11-P2-C1 98.1(1), C11-P2-V 53.3(1), C6-P2-C1 104.6(1), C6-P2-V 84.4(1), C1-P2-V 48.8(1), C11-P3-C6 85.9(1), C11-P3-P1 99.5(1), C11-P3-V 47.4(1), C6-P3-P1 52.6(1), C6-P3-V 77.1(1), P1-P3-V 57.0(1), P2-C1-V 82.4(1), P3-C6-P2 91.9(1), P3-C6-P1 71.8(1), P2-C6-P1 107.2(1), P3-C11-P2 93.2(1), P3-C11-V 86.9(1), P2-C11-V 78.8(1) [6]. – Unten: Struktur von **4** im Kristall: $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{OP}_3\text{V}$, $a = 18.525(1)$, $b = 15.674(1)$, $c = 9.555(1)$ Å, $V = 2774.4$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.23$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.31$ cm $^{-1}$, $Z = 4$, Raumgruppe: $Pnma$, 4489 gemessene Reflexe ($\pm h, +k, +l$) (gemittelt gemäß Punktsymmetrie mmm), 4135 unabhängige Reflexe, davon 2995 beobachtet ($J > 2\sigma(J)$), 154 verfeinerte Parameter, $R = 0.040$, $R_w = 0.047$. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: V-P1 2.459(1), V-C1 2.171(2), PI-C1 1.801(2), PI-C6 1.886(1), P2-C1 1.859(2), P2-C6 1.878(3), C6-P1-V 83.3(1), C6-P1-C1 88.0(1), V-P1-C1 58.9(1), C6-P2-C1 86.6(1), C1-P2-C1 102.6(1), P2-C1-V 85.8(1), P2-C1-P1 94.3(1), V-C1-P1 75.8(1), P2-C6-P1 91.0(1), P1-C6-P1 105.2(2) [6].

In Lösung zeigt **3** im Unterschied zu **4** dynamisches Verhalten. Bei 20°C findet man im ^{31}P -NMR-Spektrum für $\text{P}-1$ und $\text{P}-3$ ein breites Signal bei $\delta = -58.2$, das erst bei -100°C in zwei Dubletts bei $\delta = +140.4$ und -234.4 ($J_{\text{PP}} = 219$ Hz) aufspaltet. Das Signal für $\text{P}-2$ erscheint dagegen temperaturunabhängig als Singulett bei $\delta = -130.9$

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Binger, Dr. R. Milczarek, Dr. W. Rüsseler, Prof. Dr. K. Jonas, Dr. K. Angermund, Prof. Dr. C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Prof. Dr. M. Regitz
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert.

[***] Anmerkung der Redaktion: Über eine verwandte Cyclotrimerisierung, bei der ein 1,3,5-Triphosphabenzol-Derivat in der Koordinationsphäre von Molybdän entsteht, wird in der vorstehenden Zuschrift berichtet: A. R. Barron, A. H. Cowley, *Angew. Chem.* 99 (1987) 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 9.

(20°C) und -135.8 (-100°C). Es liegt demnach eine bei Raumtemperatur schnell verlaufende Valenzisomerisierung vor, die z. B. durch die Strukturformeln **3a** und **3b** beschrieben werden kann. Die geringen Differenzen zwischen den Bindungslängen im $\text{C}_3\text{P}_3\text{V}$ -Gerüst von **3a** (siehe Legende zu Abb. 1 oben) deuten jedoch darauf hin, daß weitere valenzisomere Strukturen, wie z. B. bei den strukturell ähnlichen P_7^{3+} -Clustern gefunden^[7], für eine vollständige Beschreibung der Strukturdynamik notwendig sind. Der Carbonylkomplex **4** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum für P-1 und P-3 ein Signal bei $\delta = -22.4$ (d, $J_{\text{PP}} = 6.0$ Hz) und für P-2 eines bei $\delta = +84.4$ (t); beide sind temperaturunabhängig.

Daß aus **1** und **2** Vanadiumkomplexe von Valenzisomeren des 1,3,5-Triphosphabenzols entstehen, ist bemerkenswert, da die Reaktion von **2** (Cp anstelle von Cp^*) mit Diphenylacetylen einen Cp-Vanadiumkomplex mit π -gebundenem Hexaphenylbenzol liefert^[8]. Eine Ursache hierfür könnte das Bestreben des zweifach koordinierten Phosphors in Phosphaalkenen sein, in den stabileren dreifach koordinierten Zustand überzugehen^[9]. Zu klären bleibt die Rolle des Übergangsmetallatoms sowie des Cp- bzw. Cp^* -Liganden.

Arbeitsvorschriften

3: Zu einer Lösung von 2.3 g (7.3 mmol) **2** [5, 8] in 30 mL THF werden bei Raumtemperatur 2.5 g (25.0 mmol) **1** [10] in 10 mL THF getropft; die Lösung erwärmt sich unter Faränderung von dunkelrot nach braun zum Sieden. Nach 1 h Röhren bei 20°C werden alle flüchtigen Bestandteile bei 0.1 Torr abgezogen und dann der größte Teil des Naphthalins bei $20^\circ\text{C}/0.01$ Torr absublimiert. Der Rückstand wird in 35 mL Hexan gelöst; die bei -78°C ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und bei 0.001 Torr vom restlichen Naphthalin befreit. Erneutes Umkristallisieren aus wenig Hexan ergibt 1.53 g (43%) **3** (fast schwarze Kristalle, $\text{Fp} = 121^\circ\text{C}$).

4: Eine Lösung von 0.95 g (1.95 mmol) **3** in 15 mL Hexan nimmt in 1 h bei 20°C unter Grünfärbung 1.95 mmol CO auf. Die gegen Ende der Reaktion ausgefallenen grünen Kristalle werden abfiltriert und aus ca. 5 mL Diethylether bei -30°C umkristallisiert. Man erhält nach Waschen mit wenig kaltem Pentan und Trocknen bei 0.1 Torr 0.9 g (90%) **4** (Zers. bei 125°C).

Eingegangen am 21. Mai 1987 [Z 2251]

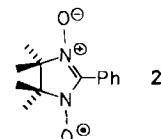
- [1] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 644.
- [2] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, H. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737.
- [3] P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 764.
- [4] In diesem Zusammenhang ist die kürzlich beschriebene Darstellung eines 1,3,5-Triphosphabenzols von Interesse, das allerdings zwei λ^5 -Phosphoratome enthält: E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann, H. Rittel, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1002; vgl. dazu auch die Komplexstabilisierung von cyclo-P₆(Hexaphosphabenzol): O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 97 (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 351.
- [5] K. Jonas, W. Rüsseler, C. Krüger, E. Raabe, *Angew. Chem.* 98 (1986) 902; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 925.
- [6] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52458, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [7] a) M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; b) H. G. von Schnering, *ibid.* 93 (1981) 44 bzw. 20 (1981) 33.
- [8] W. Rüsseler, *Dissertation*, Universität Bochum 1986.
- [9] Siehe z. B. die thermische 2-Dewar-Phosphinin \rightarrow 1-Dewar-Phosphinin-Umlagerung: K. Blatter, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, J. Fink, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 85.
- [10] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16; verbesserte Vorschrift: W. Rösch, U. Hess, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987), im Druck.

Struktur und magnetische Eigenschaften eines Addukts aus Gadolinium-hexafluoracetylacetonat und dem Radikal 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-oxid-1-oxyl^{**}

Von *Cristiano Benelli, Andrea Caneschi, Dante Gatteschi**, *Jean Laugier* und *Paul Rey*

Addukte von stabilen organischen Radikalen und Metall-Ionen werden aus zwei Gründen untersucht^[1]: 1. um neuartige magnetische Wechselwirkungen zu entdecken und 2. um potentielle Modellverbindungen biologisch relevanter Stoffe zu studieren. Aufgrund des High-spin-Charakters der Lanthanoid-Ionen kann die Wechselwirkung von Radikalen mit diesen Metall-Ionen prinzipiell zu interessanten magnetischen Eigenschaften führen. Obwohl die f-Orbitale recht gut abgeschirmt sind, können sie doch mit dem Orbital eines Radikals, in dem sich das ungepaarte Elektron befindet, durch direkten Austausch wechselwirken, was zu einer beträchtlichen Kopplung führt.

Bisher wurden nur einige Untersuchungen von schwachen Wechselwirkungen zwischen Nitroxiden und Lanthanoid-Ionen in Lösung beschrieben^[2], aber stabile Addukte eines direkt an ein Lanthanoid-Ion gebundenen Radikalliganden sind bisher nicht charakterisiert worden. Wir beschreiben nun die Synthese, die Röntgenstrukturanalyse und die magnetischen Eigenschaften des Addukts **3** aus Gadolinium(III)-hexafluoracetylacetonat, $\text{Gd}(\text{hfac})_3$, **1**^[3], und dem Radikal 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-oxid-1-oxyl **2**^[4].



Die bei Raumtemperatur durchgeführte Röntgenstrukturanalyse^[5] von $3 \times 0.5 \text{ n-C}_6\text{H}_{14}$ ergab, daß die asymmetrische Einheit aus einem diskreten $[\text{Gd}(\text{hfac})_3(2)]$ -Addukt und einem halben Molekül *n*-Hexan gebildet wird (Abb. 1). Das Gd-Ion ist achtfach koordiniert durch die sechs O-Atome der drei hfac-Moleküle sowie je ein O-Atom der beiden Radikale **2**. Die Bindungen vom Gd-Ion zu den O-Atomen der zweizähnigen Liganden sind zwischen 234.5 und 240.3 pm, die zu denen der Nitroxide im Mittel 233.2 pm lang. Das Koordinationspolyeder läßt sich nach einem bereits beschriebenen Vorgehen^[6] am besten als verzerrtes Dodekaeder beschreiben. Die Pseudo- S_4 -Achse des Dodekaeders steht senkrecht auf der O5-O6- und der O2-O9-Verbindungslinie. Die Bindungslängen der Nitroxide liegen in dem für diese Moleküle üblichen Bereich^[7]. Die fünfgliedrigen Nitroxid-Ringe sind näherungsweise planar: Die mittlere Abweichung der Atome von der besten Ebene beträgt 10 pm.

Die Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität χ_m^{-1} sowie des Produkts $\chi_m T$ für

[*] Prof. Dr. D. Gatteschi, C. Benelli, A. Caneschi
Università degli Studi di Firenze,
Dipartimento di Chimica
Via Maragliano 75, I-50144 Firenze (Italien)
J. Laugier, Dr. P. Rey
Laboratoires de Chimie, UA 1194 CNRS
Département de Recherche Fondamentale, C.E.N.G.
85 x, F-38041 Grenoble Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero della Pubblica Istruzione und dem italienischen CNR gefördert.