

Da es sich bei den *N*-Benzyloxycarbonyl-Aminosäurerest-geschützten  $\alpha$ -Aminoaldehyden **4** gleichzeitig um Dipeptid-aldehyde mit definierter Stereochemie handelt, besteht hiermit ein neuer Zugang zu Peptidaldehyden, die als Naturstoffe zuerst von Umezawa isoliert wurden und die als Proteaseinhibitoren von besonderem pharmakologischen Interesse sind<sup>[8]</sup>.

Auch Verbindungen vom Typ der Peptid-Michael-Acceptoren **5** wurden als neuartige irreversible Inhibitoren von Thiolproteasen beschrieben<sup>[9]</sup>.

## Experimentelles

Alle neuen Verbindungen wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, (hochauflösende) Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Es werden jeweils repräsentative Arbeitsvorschriften angegeben.

**1** (4.32 g, 20 mmol) wird in DMF (80–100 mL) vorgelegt und bei 0 °C mit Natriummethanolat (1.08 g, 20 mmol) versetzt. Nach 10 min Rühren bei 0 °C wird **2a** (5.02 g, 20 mmol), Hydroxybenzotriazol (5.40 g, 40 mmol) und zuletzt Dicyclohexylcarbodiimid (4.54 g, 22 mmol) hinzugegeben. Nach 1 h Rühren wird das Kältebad entfernt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wird das Filtrat mit Diethylether (800 mL) versetzt und die erhaltene Mischung im Kühlschrank aufbewahrt, wobei das Produkt auskristallisiert. Nach Abfiltrieren des Feststoffs kann eine weitere Fraktion Produkt durch Verdünnen des Filtrats mit Ether erhalten werden. Das dabei anfallende Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 5.90 g (71.5%) **3a**.

**3a**: Fp = 215 °C (Zers.). *R<sub>F</sub>* (Dichlormethan/Methanol = 4:1) = 0.74. Anomerenverhältnis  $\alpha$ : $\beta$  = 1:4. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 0.82 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H), 0.87 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H), 1.93 (m, 1H), 3.00–3.70 (m, 7H), 3.85–4.02 (m, 1H), 4.38–5.10 (m, 6H), 6.48 (d, *J* = 4.7 Hz, 0.2H), 6.55 (d, *J* = 6.0 Hz, 0.8H), 7.08 (d, *J* = 9 Hz, 0.2H), 7.17 (d, *J* = 9 Hz, 0.8H), 7.24–7.40 (m, 5H), 7.65 (d, *J* = 7.8 Hz, 0.8H), 7.83 (d, *J* = 7.8 Hz, 0.2H). Korrekte C,H,N-Analyse für **3a** · 0.5 H<sub>2</sub>O.

Das Glucosamin-Derivat **3a** (4.12 g, 10 mmol) wird in Ethanol (250 mL) gelöst und mit Natriumborhydrid (0.57 g, 15 mmol) versetzt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wird über Celite filtriert und die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der Rückstand wird in Wasser (250 mL) aufgenommen, mit 2N Schwefelsäure neutralisiert und die so erhaltene Lösung des Polyols mit einer Lösung von Natriumperiodat (30 mmol, 6.42 g in 100 mL Wasser) versetzt. Nachdem dünnschichtchromatographisch (Dichlormethan:Methanol = 4:1) kein Edukt mehr nachweisbar ist, wird viermal mit jeweils 100 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Aldehyd fällt in Form eines weißen Feststoffs an. Ausbeute: 2.70 g (8.37 mmol, 83.7%) **4a**.

**4a**: Fp = 150 °C. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +16.8 (*c* = 1.1, DMSO). *R<sub>F</sub>* (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH = 10:1) = 0.44, 0.53. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.82–1.08 (m, 6H), 1.95–2.20 (m, 1H), 3.35–4.40 (m, 4H), 4.55–5.95 (m, 4H), 6.90–8.00 (m, 6.9H), 9.55–9.65 (m, 0.1H). Korrekte C, H, N-Analyse für **4a** · H<sub>2</sub>O. MS (70 eV): C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (*M*<sup>+</sup>) ber.: *m/z* 322.1529, gef.: *m/z* 322.1528. IR:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3400 (s, Schulter), 3300(s), 3080(w), 3060(w), 3020(w), 2950(s), 2920(m), 2860(w), 1700(s), 1650(s), 1520(s), 1250(s), 1090(s), 1030(s), 750(m), 700(s).

**5a**: Der Aldehyd **4a** (ein Äquivalent) wird in Acetonitril (3 mmol in 50 mL) gelöst und nach Zusatz von *tert*-Butoxycarbonylmethylentriphenylphosphoran (zwei Äquivalente) 4 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird mit der berechneten Menge Essigsäure neutralisiert und der beim Abdestillieren des Lösungsmittels anfallende ölige Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Aceton (2/1) als Eluens gereinigt, wobei **5a** als weißer Feststoff erhalten wird. Ansatz: 1.0 g (3.1 mmol) **4a**, Ausbeute: 1.0 g (2.38 mmol, 76.8%) **5a**.

**5a**: Fp = 120–122 °C. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = –16.4 (*c* = 0.5, CHCl<sub>3</sub>), *R<sub>F</sub>* (Hexan/Aceton = 2/1) = 0.32. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.93 (d, 6.8 Hz, 3H; CH<sub>3</sub>), 0.97 (d, 6.8 Hz, 3H; CH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 9H; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.09 (m, 1H; 3'-CH), 2.99 (t, 6.0 Hz, 1H; OH), 3.63 (m, 1H; 5-H<sub>A</sub>), 3.71 (m, 1H; 5-H<sub>B</sub>), 4.01 (dd, 8.4 Hz, 6.6 Hz, 1H; 2'-H), 4.71 (m, 1H; 4-H), 5.01 (d, 12.0 Hz, 1H; Benzyl-H<sub>A</sub>), 5.10 (d, 12.0 Hz, 1H; Benzyl-H<sub>B</sub>), 5.57 (d, 8.4 Hz, 1H; NH), 5.90 (d, 16.0 Hz, 1H; 2-H), 6.77 (dd, 16.0 Hz, 5.2 Hz, 1H; 3-H), 6.83 (d, 8.0 Hz, 1H; NH), 7.28–7.38 (m, 5H; Aryl-H). Korrekte C,H,N-Analyse. MS (70 eV): C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (*M*<sup>+</sup>) ber.: *m/z* 420.2260, gef.: *m/z* 420.2258. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3410(m), 3280(s), 3060(w), 3010(w), 2960(m), 2920(m), 2860(w), 1710(s), 1650(s), 1530(s), 1240(s), 1150(s), 1035(s), 750(w), 700(m).

Eingegangen am 8. Mai 1992 [Z 5331]

CAS-Registry-Nummern:

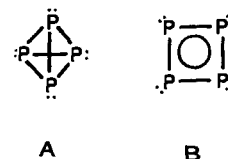
**1**, 66-84-2; **2a**, 1149-26-4; **2b**, 2018-66-8; **2c**, 1161-13-3; **2d**, 1142-20-7; **3a**( $\alpha$ ), 142981-16-6; **3a**( $\beta$ ), 16684-38-1; **4a**, 142981-11-1; **5a**, 142981-12-2; **5b**, 142981-13-3; **5c**, 142981-14-4; **5d**, 142981-15-5; Ph<sub>3</sub>P=CHCOOtBu, 35000-38-5.

- [1] J. Jurczak, A. Golebiowski, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 149.
- [2] W. D. Lubell, H. J. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 236.
- [3] M. T. Reetz, M. W. Drewes, A. Schmitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1141.
- [4] A. Giannis, T. Henk, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 789.
- [5] A. Giannis, T. Henk, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1253.
- [6] Konjugate aus D-Glucosamin und Aminosäuren wurden bereits als Bestandteil von Immunmodulatoren synthetisiert: O. Lockhoff, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1611. Als Bestandteil von Glycolipiden mit antiviraler Aktivität: S. Horvart, L. Varga, J. Horvat, A. Pfützner, H. Suhartono, H. Rübsamen-Waigmann, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 951. Die von uns verwendete Vorschrift zur Synthese solcher Konjugate **3** folgt W. König, R. Geiger, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 788.
- [7] Ein eng verwandtes Beispiel: V. Jäger, V. Wehner, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 469. Die Autoren beschreiben (R)- (S)-2-O-Benzyl-glycerinaldehyd, die aufgrund ihrer oligomeren Struktur chemisch und konfiguratativ stabil sind.
- [8] H. Umezawa in *Conformationally Directed Drug Design* (Hrsg.: J. A. Vida, M. Gordon), American Chemical Society, Washington D.C., **1984**, S. 73; R. M. McConnell, G. E. Barnes, C. F. Hoyng, J. Martin Gunn, *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 86; S. Bajusz, E. Szell, D. Bagdy, E. Barabas, G. Horvath, M. Dioszegi, Z. Fittler, G. Szabo, A. Juhasz, E. Tomori, G. Szilagyi, *ibid.* **1990**, *33*, 1729. Eine automatisierte Synthese von Peptiden mit C-terminaler Aldehydfunktion: A. M. Murphy, R. Dagnino, P. L. Vallar, A. J. Trippie, S. L. Sherman, R. H. Lumpkin, S. Y. Tamura, T. R. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3156.
- [9] S. A. Thompson, P. R. Andrews, R. P. Hanzlik, *J. Med. Chem.* **1986**, *29*, 104; S. Liu, R. P. Hanzlik, *ibid.* **1992**, *35*, 1067, zit. Lit.; D. Brillon, G. Sauvé, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1838.

## Die Bildung von cyclo-P<sub>4</sub>-Liganden mit maximaler Elektronendonorfähigkeit\*\*

Von Manfred Scheer\*, Christa Troitzsch und Peter G. Jones

Die Umwandlung des P<sub>4</sub>-Tetraeders **A** zu cyclo-P<sub>4</sub> **B** wird bei der Reaktion von weißem Phosphor mit Carbonylchrom- und Carbonylwolfram-Komplexen beobachtet<sup>[1]</sup>. Der cyclo-P<sub>4</sub>-Ligand im dabei gebildeten [(CO)<sub>4</sub>M( $\eta^4$ -P<sub>4</sub>-[M(CO)<sub>5</sub>]<sub>4</sub>)] (M = Cr oder W) stellt dem Gesamtkomplex zwölf Valenzelektronen (VE) zur Verfügung. Es stellte sich die Frage nach dem Mechanismus des Übergangs von **A** nach **B**, die durch die Ergebnisse der Dreikomponentenreaktion (a) von P<sub>4</sub> mit [RhCp'(CO)<sub>2</sub>] (Cp' =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>tBu) in Gegenwart von [Cr(CO)<sub>3</sub>(thf)]<sup>[2]</sup> bei 60–70 °C beantwortet wird.



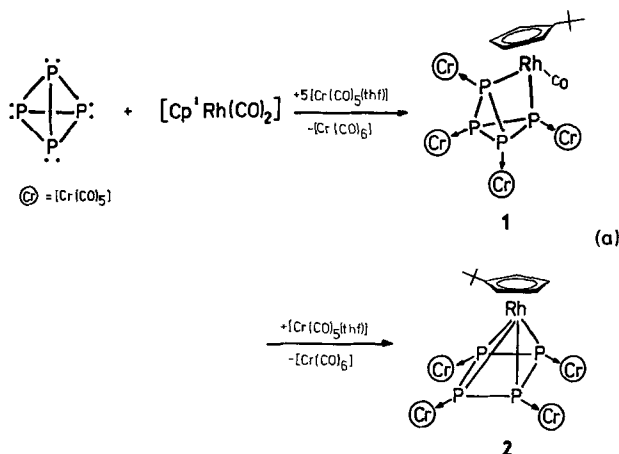
[\*] Dr. M. Scheer<sup>[+]</sup>, C. Troitzsch  
Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Universität  
Weinbergweg 16, O-4050 Halle (Saale)

Prof. Dr. P. G. Jones  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
Technischen Universität  
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

[+] Gegenwärtige Adresse:  
Department of Chemistry  
Chemistry Building, Indiana University  
POB 242, Bloomington, IN 47405 (USA)

[\*\*] P<sub>4</sub>-Liganden mit maximaler Elektronendonorfähigkeit, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der Degussa AG sei für die Überlassung von RhCl<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O gedankt. Herrn Dr. M. Dargatz und Frau L. Hilfert danken die Autoren für die Aufnahme und Simulation der NMR-Spektren, Frau Dr. K. Schenzel für die Durchführung der IR-Messungen. – 3. Mitteilung: M. Scheer, M. Dargatz, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

Über Reaktion (a) werden die Tetraphosphankomplexe **1** und **2** gebildet; bei großem Überschuß an  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  entsteht ausschließlich **2**. Durch Thermolyse von **1** kann **2** ebenfalls erhalten werden.



**1** bildet schwarze Plättchen und **2** rote Nadeln, die in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut, in Benzol mäßig und in *n*-Pentan etwas löslich sind. Beide Verbindungen können kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden. Auch ihre Lösungen zersetzen sich erst nach längerer Zeit (ab ca. 30 min) an der Luft. **1** und **2** wurden durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert<sup>[6]</sup>.

Die Kristallstrukturanalyse von **1**<sup>[7]</sup> (Abb. 1) ergibt zwei unabhängige Moleküle mit sehr ähnlichen Strukturparametern. **1** enthält einen Tetraphosphabicyclobutan-Liganden,

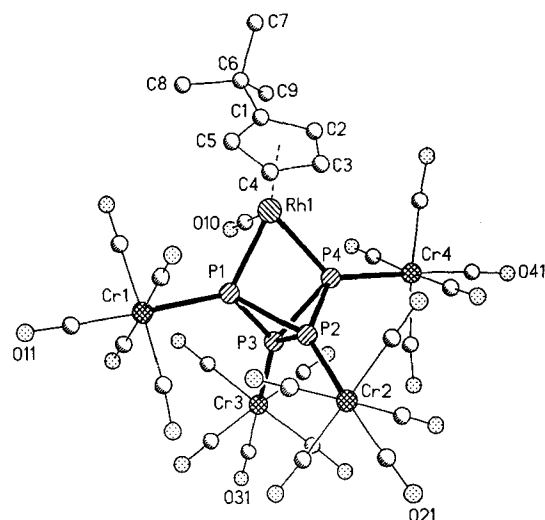
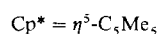
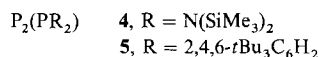


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (nur eines der beiden unabhängigen Moleküle ist abgebildet).

einen kantengeöffneten  $\text{P}_4$ -Tetraeder, der mit seiner offenen P-P-Kante an ein  $[\text{RhCp}^*(\text{CO})]$ -Komplexfragment gebunden ist, wobei alle P-Atome über ihre freien Elektronenpaare an  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Komplexfragmente koordinieren. Der  $\text{P} \cdots \text{P}$ -Abstand der offenen Kante ist mit  $2.815(4) \text{ \AA}$  ( $2.808(4) \text{ \AA}$ ) größer als im Co-Komplex **3**<sup>[8]</sup> ( $2.606(1) \text{ \AA}$ ), dessen  $\text{P}_4\text{M}$ -

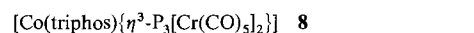
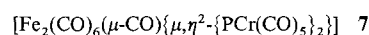
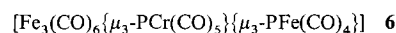


Grundgerüst isostrukturell zu dem von **1** ist. Auch die P-P-Bindungsängen ( $\text{P1P2}$ ,  $\text{P1P3}$ ,  $\text{P2P4}$ ,  $\text{P3P4}$ ) sind im Mittel mit  $2.222(4) \text{ \AA}$  gegenüber denen in **3** ( $2.210(2) \text{ \AA}$ ) etwas verlängert ( $d_{\text{PP}} = 2.21 \text{ \AA}$  für die Einfachbindung). Sie entsprechen mehr denen in den Tetraphosphabicyclobutanen **4**<sup>[9]</sup> und **5**<sup>[10]</sup>, die sterisch anspruchsvolle organische Substituen-



ten tragen. Im Unterschied zu **3**–**5** ist in **1** die P-P-Bindung zwischen den Brückenkopfatom P2 und P3 mit  $2.201(3) \text{ \AA}$  (für beide unabhängigen Moleküle) verlängert (**3**:  $2.158(2)$ , **4**:  $2.129$ , **5**:  $2.166(2) \text{ \AA}$ ). Offensichtlich wird das Aufweiten der P-P-Bindungen des Tetraphosphabicyclobutan-Gerüsts durch die Koordination der freien Elektronenpaare aller P-Atome an sterisch anspruchsvolle  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Komplexfragmente verursacht.

Die Bindungen  $\text{P1-Cr1}$  und  $\text{P4-Cr4}$  ( $2.335(2)$ – $2.350(3) \text{ \AA}$ , Mittelwert  $2.344 \text{ \AA}$ ) sind etwas länger als  $\text{P2-Cr2}$  und  $\text{P3-Cr3}$  ( $2.308(2)$ – $2.329(2) \text{ \AA}$ , Mittelwert  $2.321 \text{ \AA}$ ). Die P-Cr-Bindungen in **1** sind gegenüber denen in Komplexen wie **6**<sup>[11]</sup> und **7**<sup>[11]</sup> mit  $\text{P}_1$ - bzw.  $\text{P}_2$ -Liganden verlängert, wo sie  $2.301(4)$  bzw.  $2.307(5) \text{ \AA}$  betragen. Im sterisch überfrachteten Komplex **8** mit  $\text{P}_3$ -Ligand<sup>[12]</sup> sind die P-Cr-Bindungen



mit  $2.426(4) \text{ \AA}$  noch etwas länger als in **1**. Der Faltungswinkel des Tetraphosphabicyclobutan-Gerüsts ist in **1** mit  $94^\circ$  ( $93^\circ$ ) nur etwas kleiner als in **3** ( $95^\circ$ ), **4** ( $95.2^\circ$ ) und **5** ( $95.5^\circ$ ).

Die Kristallstruktur von **2**<sup>[7]</sup> zeigt einen planaren  $\text{cyclo-P}_4$ -Liganden, welcher zentrosymmetrisch von einer  $\text{Cp}^*\text{Rh}$ -Kappe überdacht wird und von dem die freien Elektronenpaare aller P-Atome an  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Komplexfragmente koordinieren (Abb. 2). Die P-P-Bindungsängen sind sehr ähnlich ( $2.143(2)$ – $2.160(2) \text{ \AA}$ , Mittelwert  $2.149 \text{ \AA}$ ) und kür-

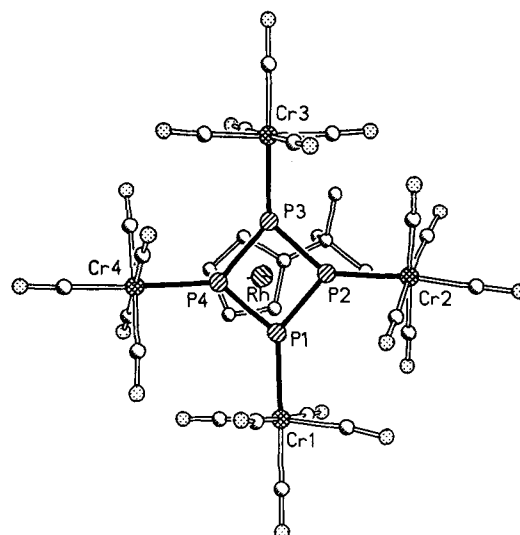
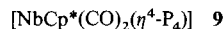


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (Blickrichtung auf die  $\text{cyclo-P}_4$ -Einheit).

zer als Einfachbindungsängen. Lediglich der Abstand zwischen den Atomen P3 und P4 ist mit 2.160(2) Å gegenüber den übrigen (2.146(3) Å) etwas verlängert. Die Ursache könnte darin liegen, daß eine C-C-Kante des Cp'-Liganden über dieser P-P-Bindung angeordnet ist, während über den übrigen P-P-Kanten nur Ecken des Cp'-Liganden liegen (Abb. 2). Eine drachenförmige Verzerrung eines *cyclo*-P<sub>4</sub>-Liganden wird in **9**<sup>[13]</sup> beobachtet, wo die CO-Gruppen des



überdachenden [NbCp\*(CO)<sub>2</sub>]-Komplexfragmentes parallel zu den verlängerten P-P-Bindungen des P<sub>4</sub>-Liganden stehen.

Die vier P-Atome in **2** bilden eine Ebene mit einem Abstand von 1.88 Å zum überdachenden Rh-Atom (Abb. 3).

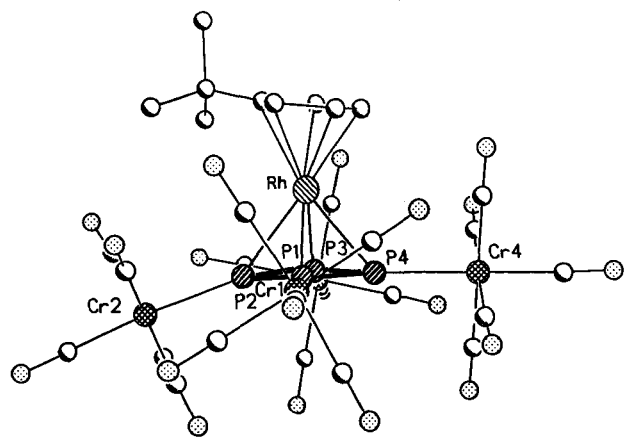


Abb. 3. Struktur von **2** im Kristall (Seitenansicht).

Die Cp'-Ebene und der *cyclo*-P<sub>4</sub>-Ligand sind um 7° gegeneinander geneigt, was auf die Abstoßung der *t*Bu-Gruppe des Cp'-Liganden mit der [Cr(CO)<sub>3</sub>]-Gruppe am Atom P2 zurückzuführen ist. Dadurch ist das Cr2-Atom um 0.38 Å aus der Ebene der übrigen drei Cr-Atome, die sich um 0.22 Å unter der P<sub>4</sub>-Ebene befindet, herausgelenkt. Der P2-Cr2-Abstand (2.327(2) Å) ist nur unwesentlich größer als die mittlere P-Cr-Bindungsänge von 2.321(2) Å.

Die Struktur der Produkte **1** und **2** gibt Aufschluß über den Bildungsweg von **B** ausgehend vom Tetraeder **A**. Zunächst wird eine P-P-Kante des P<sub>4</sub>-Tetraeders durch den Rh-Komplex geöffnet. Erst auf der Stufe des nunmehr gebildeten Tetraphosphabicyclobutans werden die freien Elektronenpaare aller Phosphoratome koordinationschemisch aktiv<sup>[14]</sup> und koordinieren an Pentacarbonylchrom(o)-Komplexfragmente unter Bildung von **1**. Der Angriff eines zweiten [RhCp\*(CO)]-Komplexes an einer P-P-Kante wird durch die [Cr(CO)<sub>3</sub>]-Gruppen verhindert. Deshalb löst die CO-Abstraktion am koordinierenden Rh-Komplex die Öffnung einer weiteren P-P-Bindung im Molekül **1** aus. Der Komplex **2** mit einer planaren *cyclo*-P<sub>4</sub>-Einheit entsteht. Der P<sub>4</sub>-Ligand stellt in **1** zehn und in **2** zwölf VE dem Gesamtkomplex zur Verfügung.

#### Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung aus 140 mg (1.13 mmol) P<sub>4</sub> und 6.78 mmol [Cr(CO)<sub>5</sub>(thf)] in 25 mL THF, hergestellt durch UV-Bestrahlung einer THF-Lösung von 1.6 g

[Cr(CO)<sub>5</sub>], werden 316 mg (1.13 mmol) [RhCp\*(CO)<sub>2</sub>] gegeben. Die Lösung wird 10 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 10 min bei einer Badtemperatur von 60–70 °C im Vakuum zur Trockne eingengt. Der Feststoff wird in 40 mL *n*-Pentan suspendiert und über eine Fritte abfiltriert. Er wird mit dem Filtrat heiß extrahiert. Aus dem auf ein Fünftel im Vakuum reduzierten Pentanextrakt kristallisieren bei 5 °C 0.45 g eines Gemisches aus **1**, **2** und [Cr(CO)<sub>3</sub>]. Letzteres wird im Hochvakuum bei 60 °C absublimiert. Die fraktionierende Kristallisation des Rückstandes aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 0 °C ergibt 110 mg (8.5%) **1** und 150 mg (12%) **2**. Der Filtrationsrückstand nach der Pentanextraktion wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, wobei sich nochmals 0.3 g des Feststoffes lösen. Daraus können bei 0 °C weitere 200 mg (16%) von **2** gewonnen werden.

Eingegangen am 22. Mai 1992 [Z 5369]

- [1] M. Scheer, E. Herrmann, J. Sieler, M. Oehme, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1023–1025; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 969–971; vgl. die photochemische Synthese von {[W(CO)<sub>5</sub>](η<sup>4</sup>-P<sub>4</sub>W(CO)<sub>5</sub>)<sub>4</sub>}(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); M. E. Barr, S. K. Smith, B. Spencer, L. F. Dahl, *Organometallics* **1991**, *10*, 3983–3991. Übersichtsartikel zur Umsetzung von P<sub>4</sub> mit Metallkomplexfragmenten: M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *30*, 41–55; O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *29*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122.
- [2] Einen anderen Reaktionsverlauf nimmt die Umsetzung (a) ohne [Cr(CO)<sub>5</sub>(thf)]. Nach unseren Untersuchungen erfolgt zwischen [RhCp\*(CO)<sub>2</sub>] und P<sub>4</sub> bis 110 °C keine Reaktion. Bei der Umsetzung von P<sub>4</sub> mit [RhCp\*(CO)<sub>2</sub>](Cp\* = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Et) bei 110 °C in Toluol entstehen das Tetraphosphabutadien-Derivat [RhCp\*(P<sub>4</sub>){RhCp\*(CO)}] **3** und bei noch höheren Temperaturen [(RhCp\*)<sub>2</sub>(μ,η<sup>2</sup>-P<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], das zwei getrennte P<sub>2</sub>-Einheiten hat **4**. Die Reaktion zu [RhCp\*(CO)(η<sup>2</sup>-P<sub>4</sub>)] wird erst dann beobachtet, wenn die dimere Verbindung {[RhCp\*(CO)]<sub>2</sub>} als Edukt verwendet wird **5**.
- [3] O. J. Scherer, M. Swarowsky, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 738–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 694–695.
- [4] O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 423–424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 405–406.
- [5] O. J. Scherer (Universität Kaiserslautern), persönliche Mitteilung.
- [6] <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (32.438 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.) **1** (301 K): AE<sub>2</sub>MX-Spinsystem (A = P2, E = P1, P4, M = P3, X = Rh), δ = –74.1 (P<sub>A</sub>), –95.0 (P<sub>E</sub>), –114.8 (P<sub>M</sub>); J(AE) = 138.7, J(AM) = 117.7, J(EM) = 139, J(AX) = 3.8, J(EX) = 63.5, J(MX) = –1 Hz; **2** (301 K): δ = 151.5 (d, J(RhP) = 34.5 Hz); <sup>1</sup>H-NMR (200.17 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, TMS) **1**: δ = 1.23 (s, 9H), 5.58 (m, 1H), 5.63 (m, 1H), 5.99 (m, 1H), 6.08 (m, 1H); **2**: δ = 1.23 (s, 9H), 6.58 (m, 2H), 6.20 (m, 2H). IR (Nujol): ν̄(CO) [cm<sup>–1</sup>] **1**: 2086 (m), 2062 (s), 1938 (vs, br); **2**: 2076 (m), 2055 (s), 2043 (m), 2001 (w), 1987 (m), 1950 (s, br), 1922 (s, br). EI-MS von **2** (70 eV, 160 °C): m/z 1116 (M<sup>+</sup>, 2), 924 (M<sup>+</sup> – [Cr(CO)<sub>3</sub>], 5), 732 (M<sup>+</sup> – 2[Cr(CO)<sub>3</sub>], 4), 220 ([Cr(CO)<sub>3</sub>], 12), 124 (P<sub>4</sub>, 3), 28 (CO, 100%) sowie weitere Signale von Bruchstücken, die aus CO-Abspaltungen vom Molekül-Ion und den Fragment-Ionen hervorgegangen sind.
- [7] Röntgenstrukturbestimmungen: **1**, P<sub>2</sub>/n, a = 11.364(2), b = 35.047(8), c = 21.945(5) Å, β = 104.68(2)° (bei –95 °C), Z = 8 (zwei unabhängige Moleküle, wR = 0.048 für 8770 Reflexe. **2**, P1̄, a = 10.035(2), b = 14.112(3), c = 14.253(3) Å, α = 87.66(2), β = 89.04(2), γ = 83.60(2)° (bei –95 °C), Z = 2, wR = 0.038 für 4865 Reflexe. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56468, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1989**, *8*, 841–842.
- [9] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 544.
- [10] R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1056; E. Fluck, R. Riedel, H.-D. Hausen, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *551*, 85–94. Vgl. dazu auch P<sub>2</sub>(PCp\*)<sub>2</sub>: P. Jutzi, T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, C5–C7; P. Jutzi, U. Meyer *ibid.* **1987**, *333*, C18–C20.
- [11] H. Lang, G. Huttner, L. Zsolnai, G. Mohr, B. Sigwarth, U. Weber, O. Orama, I. Jibril, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 157–179.
- [12] C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 301–306; S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 81.
- [13] O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1395–1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1355.
- [14] <sup>31</sup>P-NMR-Untersuchungen von Reaktionsmischungen aus P<sub>4</sub> und [M(CO)<sub>5</sub>(thf)] (M = Cr oder W) weisen auf keine merkliche Wechselwirkung zwischen beiden Reaktionspartnern bei Raumtemperatur hin (vgl. auch Lit. [1]).