

- [10] D. Schröder, A. Fiedler, J. Schwarz, H. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5094.
- [11] P. B. Armentrout, B. L. Kickel in *Organometallic Ion Chemistry* (Hrsg.: B. S. Freiser), Kluwer, Dordrecht, **1995**, S. 1.
- [12] a) D. M. Walba, C. H. DePuy, J. J. Grabowski, V. M. Bierbaum, *Organometallics* **1984**, *3*, 498; b) siehe auch: H. Kang, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5663, 7502; c) M. F. Ryan, D. Stöckigt, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9565.
- [13] Thermochemische Daten sind entnommen: a) K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 4*, Van Nostrand, New York, **1979**; b) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, Suppl. 1.
- [14] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1157.
- [15] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1297; b) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *ibid.* **1991**, *103*, 1706 bzw. **1991**, *30*, 1638.
- [16] R. W. Fischer, W. A. Herrmann, H. Bock, D. Schröder, H. Schwarz, unveröffentlicht.
- [17] J. L. Holmes, J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.* **1980**, *5*, 383.
- [18] D. Schröder, W. A. Herrmann, R. W. Fischer, H. Schwarz, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* **1992**, *122*, 99.
- [19] a) R. Srinivas, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, *107*, 368; b) R. Srinivas, D. Sülzle, W. Koch, C. H. DePuy, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5970.
- [20] a) K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, *83*, 23; b) K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 621.
- [21] R. A. Forbes, F. H. Laukien, J. Wronka, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, *83*, 23.
- [22] A. Fiedler, D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10734.
- [23] A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, unveröffentlicht.
- [24] J. Andzelm, E. Wimmer, D. R. Salahub, Cray Research Inc., Pittsburgh, **1991**.
- [25] K. Andersson, M. P. Fülscher, R. Lindh, P. Å. Malmqvist, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, MOLCAS version 2. University of Lund, Sweden. P.O. Widmark, IBM Sweden, **1992**.
- [26] a) P.-O. Widmark, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 291; b) R. Pou-Amerigo, M. Merchan, P.-O. Widmark, B. O. Roos, unveröffentlicht.

P-H-funktionelle Phosphonium-Komplexe [C₅R₅(OC)₂W=P(H)R'] (R' = tBu, sMes): Synthese, Isomerisierung und Transformation in Hydridokomplexen mit einem tBuP(H)OH-Liganden**

Wolfgang Malisch*, Ulrich-Andreas Hirth, Klaus Grün, Martin Schmeußer, Oliver Fey und Udo Weis

Professor Hubert Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Metall-Phosphor-Doppelbindung in Phosphonium-Komplexen vom Typ [Cp(CO)₂M=PR₂] (M = Mo, W) wird zunehmend für Cycloadditionsreaktionen genutzt^[11], womit der erste Schritt für einen Einsatz dieser Verbindungen in der durch Metallkomplexe vermittelten Synthese phosphororganischer

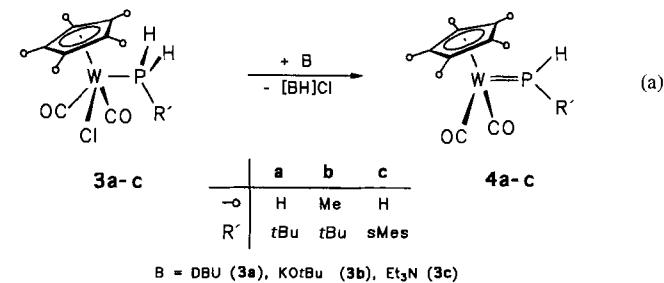
[*] Prof. Dr. W. Malisch, Dr. U.-A. Hirth, Dipl.-Chem. K. Grün
Dr. M. Schmeußer, Dipl.-Chem. O. Fey, Dr. U. Weis
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/8884605
E-mail: anor075@rzbox.uni-wuerzburg.de

[**] Phosphonium-Komplexe, 27. Mitteilung. Diese Arbeit wurde im Rahmen des SFB 347 („Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“) durchgeführt.
– 26. Mitteilung: W. Malisch, K. Grün, N. Gunzelmann, S. Möller, R. Lankat, J. Reising, M. Neumayer, O. Fey in *Selective Reactions of Metal-Activated Molecules* (Hrsg.: H. Werner, J. Sundermeyer), Vieweg, Braunschweig, **1995**, S. 183–190. sMes = Supermesityl = 2,4,6-/Bu₃C₆H₂.

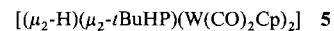
Verbindungen getan ist. Allerdings sind bei den bislang bekannten Verbindungen, die zur Stabilisierung der Doppelbindung sterisch anspruchsvolle Organo- oder Heteroatom-Substituenten am Phosphor tragen, der Additionsfähigkeit der M=P-Einheit deutliche Grenzen gesetzt^[11]. Hier versprechen Wasserstoffsubstituierte M=P-Einheiten mit sp²-hybridisiertem Phosphoratom, die als Phosphor-Analoga primärer Carben-Komplexe aufzufassen sind, einen Fortschritt^[2a, b]. Allerdings sind zusätzlich zum erhöhten Cycloadditionspotential auch Isomerisierungen unter Wasserstoffverschiebung in Betracht zu ziehen^[2c]. Außerdem ist wegen der bekannt hohen Reaktivität der P-H-Bindung mit Austausch- und Insertionsreaktionen zu rechnen^[3].

Die Existenz solcher R(H)P=M-Komplexe, die mehrfach als Intermediate bei Reaktionen P-H-funktioneller Phosphidoosmium-Komplexe postuliert wurden^[4], ist bislang nur anhand der von Schrock in komplexer Reaktion erhaltenen Verbindung [(Et₃P)₂(Me₃CCl)W=P(H)Ph] belegt^[5]. Die Ursache dafür, daß die Verbindungen so schwer zu isolieren sind, ist die hohe Reaktivität der unzureichend abgeschirmten M=P-Einheit, die, wie für den Fall von [C₅R₅(OC)₂W=P(H)Mes] (R = H, Me) mit der Bildung der Phosphiniden-Komplexe [C₅R₅(OC)₂W=PMes{W(PH₂Mes)(CO)₂C₅R₅}] nachgewiesen^[6], spontan dimerisiert.

Wie wir jetzt zeigen konnten, sind P-H-funktionelle Phosphonium-Komplexe [C₅R₅(OC)₂W=P(H)R'] zugänglich, sofern der Phosphor einen *tert*-Butyl- oder Supermesityl(sMes)-Rest trägt. Die Synthese gelingt durch Dehydrochlorierung der auf thermischer Weg aus [C₅R₅(OC)₃WCl] **1** und den primären Phosphananen R'PH₂ (R' = tBu, sMes) **2** erhaltenen Komplexe **3a–c**^[7] mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) (**3a**, –78 °C), Kalium-*tert*-butylalkoholat (**3b**, –10 °C) oder Triethylamin (**3c**, 25 °C) in Toluol [Gl. (a)].



Während der Supermesitylphosphonium-Komplex **4c** als hellviolette, luftstabile Kristallpulver isolierbar ist, sind die *tert*-Butyl-substituierten Verbindungen **4a** und **4b** nur in Toluol bei –60 bzw. 0 °C ca. 3 Stunden existent (spektroskopische Daten siehe Tabelle 1). **4a–c** lassen sich zweifelsfrei anhand der für W=P-Komplexe typischen Tieffeldverschiebung der ³¹P-NMR-Resonanz (δ = 285.5 (**4a**), 275.1 (**4b**), 211.8 (**4c**)) und der großen ¹J(W,P)-Kopplung (571.6 (**4a**), 575.5 (**4b**), 604.0 (**4c**) Hz)^[8] charakterisieren. Bei Raumtemperatur unterliegen **4a**, **b** in Lösung einem raschen Abbau, der bei **4a** kontrolliert zum Zweikernkomplex **5**, dem formalen Produkt der Addition



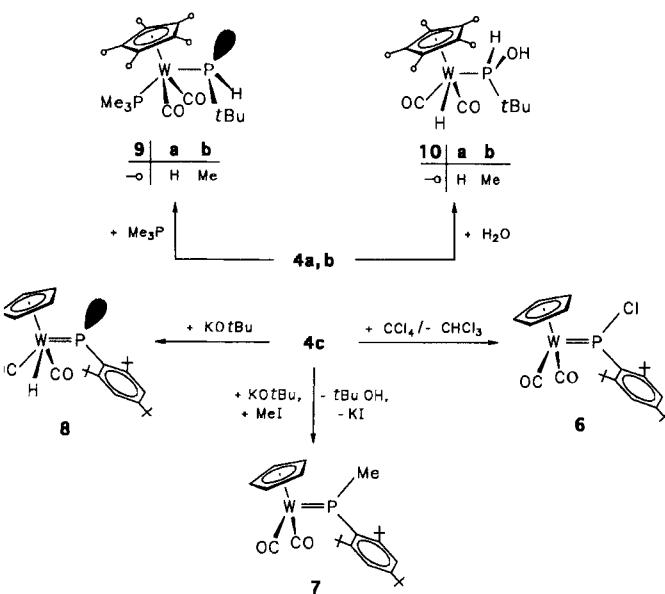
des 16-Elektronen-Komplexfragments „[Cp(OC)₂WH]“ an die W=P-Einheit von **4a**, führt.

Wegen der stark herabgesetzten Reaktivität der M=P-Bindung zeigt **4c** bevorzugt Reaktion unter Beanspruchung der

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **4a–c**, **5–8**, **9a, b** und **10a, b**.

4a/4b: ^{31}P -NMR (162 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, -60°C): $\delta = 285.5/275.6$ (s, $^1\text{J}(\text{W},\text{P}) = 571.6/575.5$ Hz)
5: ^1H -NMR (90 MHz, $[\text{D}_6]\text{Chloroform}$): $\delta = 4.45$ (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 354.2$ Hz, 1H, HP), -12.6 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 26$ Hz, 1H, $\mu\text{-H}$); ^{31}P -NMR (36 MHz, $[\text{D}_6]\text{Chloroform}$): $\delta = 276.6$ (s, $^1\text{J}(\text{W},\text{P}) = 221.8$ Hz)
4c: ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 12.80$ (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 379.0$ Hz, 1H, HP), 7.44 (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{H}) = 2.0$ Hz, 2H, $m\text{-H}$), 5.08 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 0.3$ Hz, 5H, H_5C_3), 1.37 (d, $^5\text{J}(\text{P},\text{H}) = 0.7$ Hz, 18H, $\sigma\text{-}(\text{H}_3\text{C}_3)_3\text{C}$), 1.15 (s, 9H, $p\text{-}(\text{H}_3\text{C}_3)_3\text{C}$); ^{31}P -NMR (162 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 211.8$ (s, $^1\text{J}(\text{W},\text{P}) = 604.0$ Hz); IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 1953$ (vs, 1881 (s) (CO), 2299 (w) (PH) cm^{-1})
6/7: ^{31}P -NMR (162 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 201.8/262.8$ (s, $^1\text{J}(\text{W},\text{P}) = 711.6/617.8$ Hz)
8: ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$): $\delta = 7.04$ (s, 1H, $m\text{-H}$), 6.92 (s, 1H, $m\text{-H}$), 5.24 (s, 5H, H_5C_3), 1.50 (s, 9H, $p\text{-}(\text{H}_3\text{C}_3)_3\text{C}$), 1.08 (s, 18H, $\sigma\text{-}(\text{H}_3\text{C}_3)_3\text{C}$), -10.03 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 110.5$ Hz, 1H, HW); ^{31}P -NMR (162 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 819.9$ (s, $^1\text{J}(\text{W},\text{P}) = 123.1$ Hz); IR (Benzol): $\tilde{\nu} = 1939$ (vs), 1862 (s) (CO) cm^{-1}
9a/9b: ^{31}P -NMR (162 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = -59.9/-9.4$ (s, $^1\text{J}(\text{W},\text{P}) = 64.5/71.5$, $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 30.1/32.8$ Hz), $-12.9/-17.1$ (s, $^1\text{J}(\text{W},\text{P}) = 250.6/269.4$ Hz, $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 30.1/32.8$ Hz)
10a/10b: ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$): $\delta = 7.32/7.23$ (dd, $^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 363.8/351.1$, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 2.7/3.4$ Hz, 1H, HP), $1.23/2.67$ (br.s/d, $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 8.8$ Hz, 1H, HO), $-8.49/-7.80$ (dd, $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 88.3/79.6$, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 2.7/3.4$ Hz, 1H, HW); ^{31}P -NMR (162 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$): $\delta = 133.1/143.6$ (s, $^1\text{J}(\text{W},\text{P}) = 281.3/279.9$ Hz).

P-H-Funktion (Schema 1). Mit Tetrachlorkohlenstoff entsteht unter H/Cl-Austausch am Phosphoratom der thermisch äußerst stabile PCl_3 -Komplex **6**.



Schema 1.

Aus **4c**, einer äquimolaren Menge Kalium-*tert*-butylalkoholat und Methyliodid im Überschuß erhält man in Tetrahydrofuran den P-methylierten Phosphonium-Komplex **7**. In Gegenwart des Deprotonierungsagens $\text{KO}t\text{Bu}$ isomerisiert **4c**, erkennbar am Farbumschlag der Lösung von violettt nach türkis, unter Phosphor-Metall-H-Verschiebung zum Phosphinidenkomplex **8**. Dieser Prozeß ist der α -H-Abstraktion bei elektronenreichen Schrock-Carben-Komplexen^[2a] ähnlich und liefert eine Deutung für die einfache Bildung von Phosphinidentantal-Komplexen^[19]. **8**, der erste terminale Phosphiniden-Komplex mit funktionalisiertem Metallzentrum, ist zwar in Lösung bis 60°C

stabil, reagiert aber beim Versuch der Isolierung unter quantitativer Rückbildung zu **4c**. Die Struktur von **8** folgt aus dem Vergleich der ^{31}P -NMR-Daten [$\delta(\text{P})$: 819.9 ($^1\text{J}(\text{W},\text{P}) = 123.1$ Hz)] mit denen des strukturell gesicherten, gewinkelten Phosphiniden-Komplexes $[\text{Cp}_2\text{W}=\text{P}(\text{sMes})]$ [$\delta(\text{P})$: 661.6 ($^1\text{J}(\text{W},\text{P}) = 153.5$ Hz)]^[10]. Die ^1H -NMR-Resonanz des Hydridoliganden bei $\delta = -10.03$ spaltet mit einer ungewöhnlich großen $^2\text{J}(\text{P},\text{H})$ -Kopplung von 110.5 Hz zum Dublett auf.

4a und **4b**, für die eine analoge Isomerisierung nicht realisierbar ist, übertreffen bezüglich der Additionsfähigkeit ihrer M-P-Doppelbindung alle bislang bekannten Phosphenium-Komplexe (Schema 1). Aus der Umsetzung mit Trimethylphosphan sind die entsprechend substituierten sekundären Metallophosphane **9a, b** erhältlich. In Tetrahydrofuran entstehen aus **4a** und **4b** bei -78 bzw. -10°C mit Wasser im Überschuß spontan die 1,2-Additionsprodukte **10a, b**. Sie enthalten komplexbestabilisiertes *tert*-Butylphosphinoxid^[11]. Ihre Struktur ist, wie für **10a** belegt^[12], durch die sterisch bedingte *anti*-Anordnung des *tert*-Butyl-Liganden zur Cyclopentadienyleinheit ($\text{Z}-\text{W}-\text{P}-\text{C}_9 = 168^\circ$, Z = Zentrum des Cyclopentadienylrings)^[13] und seine ekliptische Stellung zu einer der beiden Carbonylgruppen charakterisiert (Abb. 1). Die Bildung intermolekularer Wasserstoffbrücken zwischen dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe und dem Wasserstoffatom der Hydroxygruppe [$d(\text{O}_2\text{-O}_3) = 2.820$ Å^[13]] führt im Kristall zu Dimeren mit gefaltetem zwölfgliedrigem Ring.

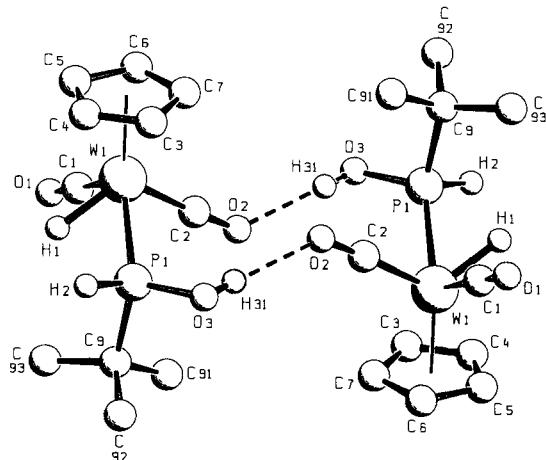


Abb. 1. Struktur von **10a** im Kristall. Bis auf H_1 , H_2 und H_{31} sind die Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å], Bindungs- und Diederwinkel [$^\circ$]: $\text{W}_1\text{-P}_1 = 2.371(1)$, $\text{W}_1\text{-H}_1 = 1.65(5)$, $\text{P}_1\text{-O}_3 = 1.642(5)$, $\text{P}_1\text{-H}_2 = 1.40(5)$, $\text{O}_3\text{-H}_{31} = 1.13(3)$, $\text{O}_2\text{-O}_3 = 2.820$, $\text{C}_2\text{-W}_1\text{-C}_1 = 79.2(2)$, $\text{O}_3\text{-P}_1\text{-W}_1 = 116.7(2)$, $\text{O}_3\text{-P}_1\text{-H}_2 = 109.2(5)$, $\text{P}_1\text{-O}_3\text{-H}_{31} = 113(7)$, $\text{Z}-\text{W}-\text{P}-\text{C}_9 = 167.9$.

Über Experimente, die das Cycloadditionsverhalten der hier vorgestellten P-H-funktionellen Phosphenium-Komplexe und die Folgereaktionen der dabei erhaltenen Cycloaddukte unter Beanspruchung der P-H-Funktion betreffen, wird in Kürze berichtet.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt.

4a/4b/5: Eine Lösung von 123 mg (0.29 mmol) **3a**/155 mg (0.31 mmol) **3b** in 10 mL Toluol wird bei $-78^\circ\text{C}/-10^\circ\text{C}$ unter Röhren mit 43 mg (0.29 mmol) DBU/35 mg (0.31 mmol) $\text{KO}t\text{Bu}$ versetzt. Es entsteht eine violette Lösung von **4a** bzw. **4b**, die bei $-60^\circ\text{C}/0^\circ\text{C}$ ca. 3 h haltbar ist. Säulenchromatographische Aufarbeitung von **4a** (Säule: 8 \times 1.5 cm, Al_2O_3 , Aktivitätsstufe III, neutral, Tetrahydrofuran, gelbe Zone) liefert **5**. Ausbeute: 49 mg (25%), orangefarbenes Kristallpulver, Schmp. 166°C (Zers.).

4c: Eine Lösung von 80 mg (0.13 mmol) **3c** in 0.5 mL Benzol wird unter Röhren bei ca. 25 °C mit 79 mg (0.78 mmol) Triethylamin versetzt, und nach 10 min Röhren wird entstandenes (Et₃NH)Cl abzentrifugiert. Die klare, violette Lösung wird im Vakuum bis zur Trockne eingedampft, zurückbleibendes **4c** mit 2 mL Pentan behandelt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 52 mg (69%), hellviolette Kristallpulver, Schmp. 108 °C.

6: Eine Lösung von 85 mg (0.15 mmol) **4c** in 5 mL Benzol wird mit 22 mg (0.15 mmol) Tetrachlorkohlenstoff versetzt und 22 h bei ca. 25 °C gerührt. Ausbeute: 86 mg (96%), rotviolette Kristallpulver, Schmp. 120 °C.

7/8: Eine Lösung von 85 mg (0.15 mmol) **4c** in 10 mL Tetrahydrofuran wird bei 0 °C mit 19 mg (0.15 mmol) KOtBu versetzt, wobei eine spontane, die Bildung von **8** anzeigen Verfärbung von violett nach türkis eintritt. Nach Zugabe von 114 mg (0.80 mmol) Methyljodid wird 5 min bei ca. 25 °C gerührt und säulenchromatographisch aufgearbeitet (Säule 10 × 1.5 cm, Al₂O₃, Aktivitätsstufe IV, neutral, Pentan). Ausbeute: 69 mg (79%), violettes Kristallpulver, Schmp. 135 °C (Zers.).

9a/9b: Eine Lösung von 168 mg (0.39 mmol) **3a**/240 mg (0.48 mmol) **3b** und 30 mg (0.39 mmol)/37 mg (0.48 mmol) Trimethylphosphoran in 10 mL Toluol wird bei ca. 25 °C mit 59 mg (0.39 mmol) DBU/57 mg (0.48 mmol) KOtBu versetzt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Säule 10 × 2 cm, Al₂O₃, Aktivitätsstufe IV, neutral, Diethylether) isoliert man aus der hellgelben Fraktion **9a** bzw. **9b**. Ausbeute: 154 mg (84%)/182 mg (70%), zitronengelbes Kristallpulver/hellgelbes Kristallpulver, Schmp. 126 °C/111 °C.

10a/10b: Zu einer Lösung von 416 mg (0.97 mmol) **3a**/240 mg (0.48 mmol) **3b** in 20 mL Tetrahydrofuran und 1 mL H₂O werden bei -78 °C/0 °C 147 mg (0.97 mmol) DBU/54 mg (0.48 mmol) KOtBu gegeben. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Säule 15 × 2 cm, Al₂O₃, Aktivitätsstufe IV, neutral, Toluol, Tetrahydrofuran) isoliert man **10a** bzw. **10b**. Ausbeute: 288 mg (72%)/100 mg (43%), blaßgelbes/hellgelbes Kristallpulver, Schmp. 97 °C/102 °C.

Eingegangen am 9. Mai 1995 [Z 7970]

Stichworte: Komplexe mit Phosphorliganden · Phosphenium-Komplexe · Wolframverbindungen

- [1] a) *Selective Reactions of Metal-Activated Molecules* (Hrsg.: H. Werner, A. G. Griesbeck, W. Adam, G. Bringmann, W. Kiefer), Vieweg, Braunschweig, 1992; b) A. Spörli, K. Kindahl, A. Fried, H. Pfister, W. Malisch in Lit. [1a], S. 191–194; A. Fried, C. Hahner, A. Spörli, W. Malisch in Lit. [1a], S. 195–196; c) A. Fried, W. Malisch, M. Schneusser, U. Weis, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1992**, *65*, 75–78; d) H. Lang, M. Leise, L. Zsolnai, *Organometallics* **1993**, *12*, 2393–2397.
- [2] a) W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bond*, Wiley, New York, 1988; b) M. R. Churchill, H. J. Wasserman, H. W. Turner, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1710–1716; c) H. Fischer, J. Hofmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 981–988.
- [3] W. Wolfsberger, *Chem. Ztg.* **1986**, *109*, 317–332; *ibid.* **1988**, *112*, 53–68, 215–221.
- [4] D. S. Bohle, T. C. Jones, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 865–867; *Organometallics* **1986**, *5*, 1612–1619; D. S. Bohle, G. R. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 243–261.
- [5] S. M. Rocklage, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Organometallics* **1982**, *1*, 1332–1334.
- [6] W. Malisch, U.-A. Hirth, T. A. Bright, H. Käb, T. S. Ertel, S. Hückmann, H. Bertagnoli, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1537–1539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1525–1527.
- [7] **3a/3b/3c:** orange Kristallpulver; Schmp. 124 °C (Zers.)/88 °C (Zers.)/161 °C. ³¹P-NMR (162 MHz, [D₆]Benzol): δ = -22.0/-6.7/-71.4 (s, ¹J(W,P) = 257.5/266.5/272.4 Hz).
- [8] E. Groß, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch, R. Boese, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 705–706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 738–739; K. Jörg, W. Malisch, A. Meyer, W. Reich, U. Schubert, *ibid.* **1986**, *98*, 103–104 bzw. **1986**, *25*, 92–93.
- [9] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 758–761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 742–745.
- [10] ³¹P-NMR-Daten weiterer gewinkelter Phosphiniden-Komplexe: P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W. P. Leung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1282–1283 (δ(³¹P) in [Cp₂Mo=P(sMes)]: 799.5); Z. Hou, T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1993**, *12*, 3158–3167 (δ(³¹P) in [Cp₂Zr(PMe₃)=P(sMes)]: 792); ³¹P-NMR-Daten linearer Phosphiniden-Komplexe: A. H. Cowley, B. Pellerin, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6734–6735 (δ(³¹P): 193.0); Lit. [9] (δ(³¹P): 175.1–275.0).
- [11] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1982**, *1*, 1488–1492.
- [12] Röntgenstrukturanalyse von **10a** (C₁₁H₁₇O₃PW): *M* = 412.08; gelbe Kristalle (0.3 × 0.3 × 0.4 mm); triklin; Raumgruppe *P*1 (Nr. 2): *a* = 8.04(1), *b* = 8.38(8),

c = 10.60(5) Å, *α* = 99.60(7), *β* = 99.22(9), *γ* = 103.72(7)°; *V* = 669.9(2) Å³; *Z* = 2; *ρ*_{ber.} = 2.043 g cm⁻³; *μ*(Mo_{Kα}) = 87.31 cm⁻¹; CAD4-Enraf-Nonius-Diffraktometer (Graphit-Monochromator, Mo_{Kα}), 1784 unabhängige Reflexe (2θ_{max} = 44°), davon 1604 mit *I* > 2σ(*I*) zur Strukturlösung mit SHELXS-86 (Direkte Methoden) und Verfeinerung mit SHELXL93 (179 Parameter) verwendet. Absorptionskorrektur Ψ-Scan (EAC im SDP), Zerfallskorrektur Decay im SDP (15.9%). Die Wasserstoffatome H1–H7 konnten lokalisiert werden und wurden isotrop frei verfeinert, die der *tert*-Butylgruppe und H31 wurden für ideale Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung des Strukturfaktors berücksichtigt. *R* = 0.019, *R*_w = 0.052, *w* = 2.0672/σ²(*F*) + 0.000134 *F*². Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter der Hinterlegungsnummer CSD-404302 angefordert werden.

[13] Die Werte wurden mit dem Programm SCHAKAL 92 ermittelt.

Durch Selbstorganisation zu nicht *trans/cis*-isomerisierenden Tetrathiafulvalen-haltigen [3]Pseudocatenanen**

Zhan-Ting Li, Paul C. Stein, Niels Svenstrup, Kirsten H. Lund und Jan Becher*

Professor Richard Neidlein zum 65. Geburtstag gewidmet

Catenane, Moleküle aus ineinandergreifenden Ringen, wurden ursprünglich durch statistisches Einfädeln oder nach der Möbius-Band-Methode hergestellt, und die Ausbeuten waren gewöhnlich sehr niedrig^[1]. In den vergangenen zehn Jahren sind derartige Moleküle durch das Nutzen von Metall-Templaten^[2] und nichtkovalenten Wechselwirkungen^[3] präparativ zugänglich geworden; die zweite Strategie, die auf Stoddart und seine Mitarbeiter zurückgeht, wurde auch von anderen Gruppen genutzt^[4].

Unsere Versuche zur Synthese von makrocyclischen Systemen, die Tetrathiafulvalen (TTF) enthalten, mit dem leicht zugänglichen 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat als Edukt^[5–7] lieferten kürzlich eine bequeme Methode, derartige Makrocyclen aufzubauen^[8]. Es war bereits bekannt, daß TTF einen starken 1:1-Elektronentransferkomplex mit dem π-elektronenreichen, tetrakationischen Cyclophan Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) bildet^[9]; auch ein molekulares „Shuttle“ war beschrieben worden, das eine TTF-Einheit als Elektronendonator enthält^[10]. Wir versuchten daher, einen Weg zu TTF-haltigen Catenanen durch Selbstorganisation zu entwickeln. Die bisher zum Aufbau von makrocyclischen Verbindungen (und folglich Catenanen) verwendeten Bausteine, wie Hydrochinon, Phenyle-1,4-diamin, Benzidin und Bipyridin, sind divalent. Die TTF-Einheit hingegen ist tetravalent, so daß auf unserem Weg neue Typen von Catenanen zugänglich sein sollten^[11]. Wir beschreiben nun die effiziente Synthese von zwei TTF-haltigen, bismakrocyclischen Verbindungen. Die anschließende Umsetzung unter Selbstorganisation führte zu einem neuen Typ von [3]Pseudocatenanen, die massenspektrometrisch, NMR-spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert wurden.

Die Biscyclen **4** und **7** wurden als Elektronendonoren ausgewählt, weil Kalottenmodelle vermuten ließen, daß die Triethylenglycol-Ketten (wenn auch in einer gespannten Konforma-

[*] Prof. Dr. J. Becher, Dr. Z.-T. Li, Dr. P. C. Stein, N. Svenstrup, K. H. Lund Department of Chemistry, Odense University Campusvej 55, DK-5230 Odense M (Dänemark) Telefax: Int. + 66/15 87 80

[**] Wir danken der Forskerakademiet in Dänemark für ein Danvis-Stipendium (für Z.-T. L.).