

- [10] D. Schröder, A. Fiedler, J. Schwarz, H. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5094.
- [11] P. B. Armentrout, B. L. Kicket 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. Fälscher, 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. Merchán, P.-O. Widmark, B. O. Roos, unveröffentlicht.

## P-H-funktionelle Phosphenium-Komplexe [C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>(OC)<sub>2</sub>W=P(H)R'] (R' = *t*Bu, sMes): Synthese, Isomerisierung und Transformation in Hydridokomplexen mit einem *t*BuP(H)OH-Liganden\*\*

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

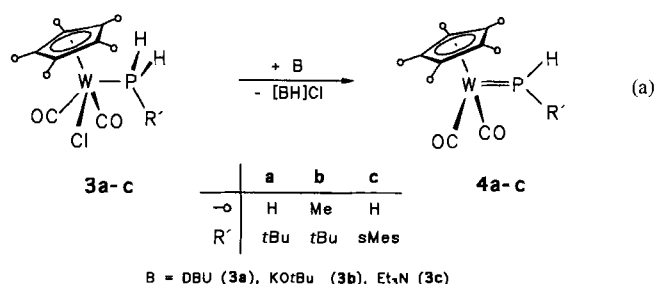
Professor Hubert Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Metall-Phosphor-Doppelbindung in Phosphenium-Komplexen vom Typ [Cp(CO)<sub>2</sub>M=PR<sub>2</sub>] (M = Mo, W) wird zunehmend für Cycloadditionsreaktionen genutzt<sup>[1]</sup>, womit der erste Schritt für einen Einsatz dieser Verbindungen in der durch Metallkomplexe vermittelten Synthese phosphororganischer

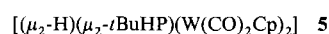
Verbindungen getan ist. Allerdings sind bei den bislang bekannten Verbindungen, die zur Stabilisierung der Doppelbindung sterisch anspruchsvolle Organo- oder Heteroatom-Substituenten am Phosphor tragen, der Additionsfähigkeit der M=P-Einheit deutliche Grenzen gesetzt<sup>[1]</sup>. Hier versprechen Wasserstoffsubstituierte M=P-Einheiten mit sp<sup>2</sup>-hybridisiertem Phosphoratom, die als Phosphor-Analoga primärer Carben-Komplexe aufzufassen sind, einen Fortschritt<sup>[2a, b]</sup>. Allerdings sind zusätzlich zum erhöhten Cycloadditionspotential auch Isomerisierungen unter Wasserstoffverschiebung in Betracht zu ziehen<sup>[2c]</sup>. Außerdem ist wegen der bekannten hohen Reaktivität der P-H-Bindung mit Austausch- und Insertionsreaktionen zu rechnen<sup>[3]</sup>.

Die Existenz solcher R(H)P=M-Komplexe, die mehrfach als Intermediate bei Reaktionen P-H-funktioneller Phosphido-osmium-Komplexe postuliert wurden<sup>[4]</sup>, ist bislang nur anhand der von Schrock in komplexer Reaktion erhaltenen Verbindung [(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>CC)Cl<sub>2</sub>W=P(H)Ph] belegt<sup>[5]</sup>. 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 [C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>(OC)<sub>2</sub>W=P(H)Mes] (R = H, Me) mit der Bildung der Phosphiniden-Komplexe [C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>(OC)<sub>2</sub>W=PMes{W(PH<sub>2</sub>Mes)(CO)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>}] nachgewiesen<sup>[6]</sup>, spontan dimerisiert.

Wie wir jetzt zeigen konnten, sind P-H-funktionelle Phosphenium-Komplexe [C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>(OC)<sub>2</sub>W=P(H)R'] zugänglich, sofern der Phosphor einen *tert*-Butyl- oder Supermesityl(sMes)-Rest trägt. Die Synthese gelingt durch Dehydrochlorierung der auf thermischem Weg aus [C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>(OC)<sub>3</sub>WCl] **1** und den primären Phosphanen R'PH<sub>2</sub> (R' = *t*Bu, sMes) **2** erhaltenen Komplexe **3a–c**<sup>[7]</sup> 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 Supermesitylphosphenium-Komplex **4c** als hellviolettes, luftstabiles 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 <sup>31</sup>P-NMR-Resonanz (δ = 285.5 (**4a**), 275.1 (**4b**), 211.8 (**4c**)) und der großen <sup>1</sup>J(W,P)-Kopplung (571.6 (**4a**), 575.5 (**4b**), 604.0 (**4c**) Hz)<sup>[8]</sup> 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)<sub>2</sub>WH]“ an die W=P-Einheit von **4a**, führt.

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

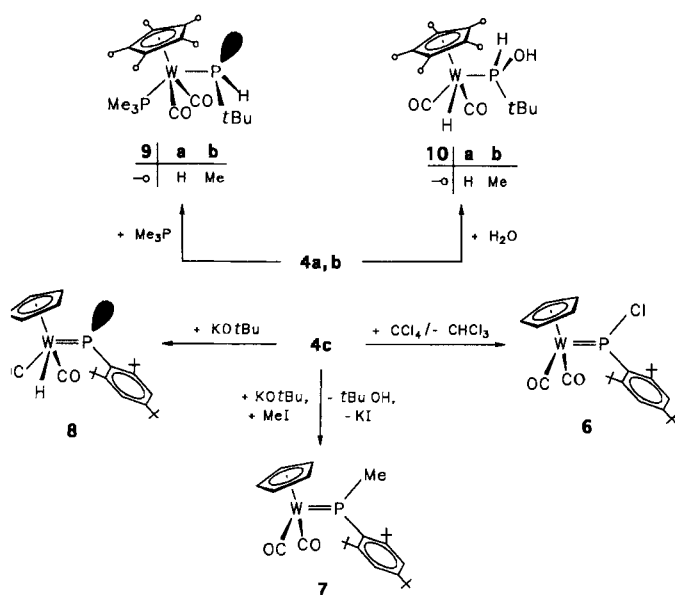
[\*] Prof. Dr. W. Malisch, Dr. U.-A. Hirth, Dipl.-Chem. K. Grün, Dr. M. Schmeuß, Dipl.-Chem. O. Fey, Dr. U. Weis, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-97074 Würzburg, Telefax: Int. + 931/8884605, E-mail: anor075@rzbox.uni-wuerzburg.de

[\*\*] Phosphenium-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-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.

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

<b>4a/4b</b> : $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , $-60^\circ\text{C}$ ): $\delta = 285.5/275.6$ (s, $^1J(\text{W,P}) = 571.6/575.5$ Hz)
<b>5</b> : $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz, $[\text{D}_3]\text{Chloroform}$ ): $\delta = 4.45$ (d, $^1J(\text{P,H}) = 354.2$ Hz, 1H, HP), $-12.6$ (d, $^2J(\text{P,H}) = 26$ Hz, 1H, $\mu\text{-H}$ ); $^{31}\text{P}$ -NMR (36 MHz, $[\text{D}_3]\text{Chloroform}$ ): $\delta = 276.6$ (s, $^1J(\text{W,P}) = 221.8$ Hz)
<b>4c</b> : $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ): $\delta = 12.80$ (d, $^1J(\text{P,H}) = 379.0$ Hz, 1H, HP), $7.44$ (d, $^4J(\text{P,H}) = 2.0$ Hz, 2H, $m\text{-H}$ ), $5.08$ (d, $^3J(\text{P,H}) = 0.3$ Hz, 5H, $\text{H}_3\text{C}_3$ ), $1.37$ (d, $^3J(\text{P,H}) = 0.7$ Hz, 18H, $o\text{-(H}_3\text{C)}_3\text{C}$ ), $1.15$ (s, 9H, $p\text{-(H}_3\text{C)}_3\text{C}$ ); $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ): $\delta = 211.8$ (s, $^1J(\text{W,P}) = 604.0$ Hz); IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 1953$ (vs), $1881$ (s) (CO), $2299$ (w) (PH) $\text{cm}^{-1}$
<b>6/7</b> : $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ): $\delta = 201.8/262.8$ (s, $^1J(\text{W,P}) = 711.6/617.8$ Hz)
<b>8</b> : $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ): $\delta = 7.04$ (s, 1H, $m\text{-H}$ ), $6.92$ (s, 1H, $m\text{-H}$ ), $5.24$ (s, 5H, $\text{H}_3\text{C}_3$ ), $1.50$ (s, 9H, $p\text{-(H}_3\text{C)}_3\text{C}$ ), $1.08$ (s, 18H, $o\text{-(H}_3\text{C)}_3\text{C}$ ), $-10.03$ (d, $^2J(\text{P,H}) = 110.5$ Hz, 1H, HW); $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ): $\delta = 819.9$ (s, $^1J(\text{W,P}) = 123.1$ Hz); IR (Benzol): $\tilde{\nu} = 1939$ (vs), $1862$ (s) (CO) $\text{cm}^{-1}$
<b>9a/9b</b> : $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ): $\delta = -59.9/-9.4$ (s, $^1J(\text{W,P}) = 64.5/71.5$ , $^2J(\text{P,P}) = 30.1/32.8$ Hz), $-12.9/-17.1$ (s, $^1J(\text{W,P}) = 250.6/269.4$ Hz, $^2J(\text{P,P}) = 30.1/32.8$ Hz)
<b>10a/10b</b> : $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ): $\delta = 7.32/7.23$ (dd, $^1J(\text{P,H}) = 363.8/351.1$ , $^3J(\text{H,H}) = 2.7/3.4$ Hz, 1H, HP), $1.23/2.67$ (br.s/d, $^2J(\text{P,H}) = 8.8$ Hz, 1H, HO), $-8.49/-7.80$ (dd, $^2J(\text{P,H}) = 88.3/79.6$ , $^3J(\text{H,H}) = 2.7/3.4$ Hz, 1H, HW); $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ): $\delta = 133.1/143.6$ (s, $^1J(\text{W,P}) = 281.3/279.9$ Hz)

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



Schema 1.

Aus **4c**, einer äquimolaren Menge Kalium-*tert*-butylalkoholat und Methyljodid im Überschuß erhält man in Tetrahydrofuran den P-methylierten Phosphenium-Komplex **7**. In Gegenwart des Deprotonierungsmittels KOtBu isomerisiert **4c**, erkennbar am Farbumschlag der Lösung von violett nach türkis, unter Phosphor-Metall-H-Verschiebung zum Phosphenidenkomplex **8**. Dieser Prozeß ist der  $\alpha\text{-H}$ -Abstraktion bei elektronenreichen Schrock-Carben-Komplexen<sup>[2a]</sup> ähnlich und liefert eine Deutung für die einfache Bildung von Phosphenidentantal-Komplexen<sup>[9]</sup>. **8**, der erste terminale Phospheniden-Komplex mit funktionalisiertem Metallzentrum, ist zwar in Lösung bis  $60^\circ\text{C}$

stabil, reagiert aber beim Versuch der Isolierung unter quantitativer Rückbildung zu **4c**. Die Struktur von **8** folgt aus dem Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten [ $\delta(^{31}\text{P})$ : 819.9 ( $^1J(\text{W,P}) = 123.1$  Hz)] mit denen des strukturell gesicherten, gewinkelten Phospheniden-Komplexes  $[\text{Cp}_2\text{W}=\text{P}(\text{sMes})]$  [ $\delta(^{31}\text{P})$ : 661.6 ( $^1J(\text{W,P}) = 153.5$  Hz)]<sup>[10]</sup>. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanz des Hydridoliganden bei  $\delta = -10.03$  spaltet mit einer ungewöhnlich großen  $^2J(\text{P,H})$ -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.  $-10^\circ\text{C}$  mit Wasser im Überschuß spontan die 1,2-Additionsprodukte **10a, b**. Sie enthalten komplexstabilisiertes *t*Bu(H)P(OH), das im freien Zustand unbekannte Tautomer des primären *tert*-Butyl-phosphanoxids<sup>[11]</sup>. Ihre Struktur ist, wie für **10a** belegt<sup>[12]</sup>, durch die sterisch bedingte *anti*-Anordnung des *tert*-Butyl-Liganden zur Cyclopentadienyleinheit (Z-W-P-C9 =  $168^\circ$ , Z = Zentrum des Cyclopentadienylrings)<sup>[13]</sup> 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 [ $d(\text{O3-H31}) = 1.13(3)$ ,  $d(\text{O2-O3}) = 2.820 \text{ \AA}^{[13]}$ ] führt im Kristall zu Dimeren mit gefaltetem zwölfgliedrigem Ring.

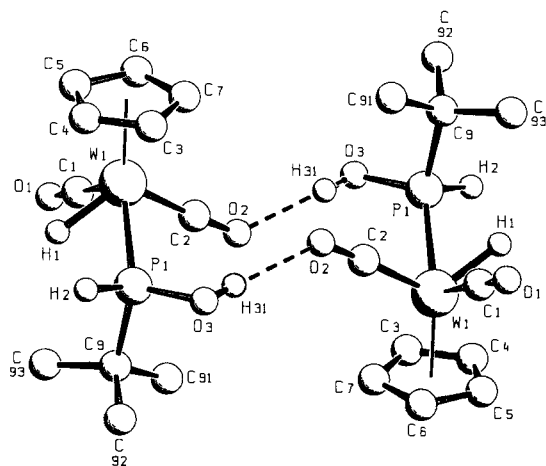


Abb. 1. Struktur von **10a** im Kristall. Bis auf H1, H2 und H31 sind die Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ], Bindungs- und Diederwinkel [ $^\circ$ ]: W1-P1 2.371(1), W1-H1 1.65(5), P1-O3 1.642(5), P1-H2 1.40(5), O3-H31 1.13(3), O2-O3 2.820; C2-W1-C1 79.2(2), O3-P1-W1 116.7(2), O3-P1-H2 109.2(5), P1-O3-H31 113(7), Z-W-P-C9 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 Rühren mit 43 mg (0.29 mmol) DBU/35 mg (0.31 mmol) KOtBu 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,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aktivitätsstufe III, neutral, Tetrahydrofuran, gelbe Zone) liefert **5**. Ausbeute: 49 mg (25%), orangefarbenes Kristallpulver, Schmp.  $166^\circ\text{C}$  (Zers.).

**4c:** Eine Lösung von 80 mg (0.13 mmol) **3c** in 0.5 mL Benzol wird unter Rühren bei ca. 25 °C mit 79 mg (0.78 mmol) Triethylamin versetzt, und nach 10 min Rühren wird entstandenes (Et<sub>3</sub>NH)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%), hellviolett 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%), rotviolett 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** anzeigende 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, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Aktivitätsstufe IV, neutral, Pentan). Ausbeute: 69 mg (79%), violett 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) Trimethylphosphan 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, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 H<sub>2</sub>O 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, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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. Spörl, K. Kindahl, A. Fried, H. Pfister, W. Malisch in Lit. [1 a], S. 191–194; A. Fried, C. Hahner, A. Spörl, W. Malisch in Lit. [1 a], S. 195–196; c) A. Fried, W. Malisch, M. Schmeusser, 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. Käß, T. S. Ertel, S. Hückmann, H. Bertagnolli, *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. <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): δ = -22.0/-6.7/-71.4 (s, <sup>1</sup>J(W,P) = 257.5/266.5/272.4 Hz).
- [8] E. Groß, K. Jörg, K. Fiedlerling, 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] <sup>31</sup>P-NMR-Daten weiterer gewinkelter Phosphiniden-Komplexe: P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W. P. Leung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1282–1283 (δ(<sup>31</sup>P) in [Cp<sub>2</sub>Mo=P(sMes)]: 799.5); Z. Hou, T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* 1993, 12, 3158–3167 (δ(<sup>31</sup>P) in [Cp<sub>2</sub>Zr(PMe<sub>3</sub>)=P(sMes)]: 792); <sup>31</sup>P-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(<sup>31</sup>P): 193.0); Lit. [9] (δ(<sup>31</sup>P): 175.1–275.0).
- [11] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* 1982, 1, 1488–1492.
- [12] Röntgenstrukturanalyse von **10a** (C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>PW): *M* = 412.08; gelbe Kristalle (0.3 × 0.3 × 0.4 mm); triklin; Raumgruppe P $\bar{1}$  (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) Å<sup>3</sup>; *Z* = 2; ρ<sub>ber.</sub> = 2.043 g cm<sup>-3</sup>; μ(MoKα) = 87.31 cm<sup>-1</sup>; CAD4-Enraf-Nonius-Diffraktometer (Graphit-Monochromator, MoKα), 1784 unabhängige Reflexe (2θ<sub>max</sub> = 44°), davon 1604 mit *I* > 2σ(*I*) zur Strukturlösung mit SHELXS-86 (Direkte Methoden) und Verfeinerung mit SHELXL93 (179 Parameter) verwendet, Absorptionskorrektur  $\Psi$ -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*<sub>w</sub> = 0.052, *w* = 2.0672/[σ<sup>2</sup>(*F*) + 0.000134 *F*<sup>2</sup>]. 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<sup>[1]</sup>. In den vergangenen zehn Jahren sind derartige Moleküle durch das Nutzen von Metall-Templaten<sup>[2]</sup> und nichtkovalenten Wechselwirkungen<sup>[3]</sup> präparativ zugänglich geworden; die zweite Strategie, die auf Stoddart und seine Mitarbeiter zurückgeht, wurde auch von anderen Gruppen genutzt<sup>[4]</sup>.

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<sup>[5–7]</sup> lieferten kürzlich eine bequeme Methode, derartige Makrocyclen aufzubauen<sup>[8]</sup>. Es war bereits bekannt, daß TTF einen starken 1:1-Elektronentransferkomplex mit dem π-elektronenziehenden, tetrakationischen Cyclophan Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) bildet<sup>[9]</sup>; auch ein molekulares „Shuttle“ war beschrieben worden, das eine TTF-Einheit als Elektronendonator enthält<sup>[10]</sup>. 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, Phenylen-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<sup>[11]</sup>. 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 Forskerkademet in Dänemark für ein Danvis-Stipendium (für Z.-T. L.).