

- [1] P. Perlmutter, *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, 1992.
- [2] Übersichtsartikel: a) B. E. Rossiter, N. M. Swingle, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 771; b) N. Krause, A. Gerold, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 186; c) N. Krause, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 295; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 283.
- [3] Für ausgewählte Beispielen asymmetrischer 1,4-Additionen siehe: a) K. H. Ahn, R. B. Klassen, S. J. Lippard, *Organometallics* **1990**, 9, 3178; b) D. M. Knotter, D. M. Grove, W. J. J. Smeets, A. J. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3400; c) K. Soai, M. Okudo, M. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 95; d) C. Bolm, M. Ewald, M. Felder, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1205; e) M. Spescha, G. Rihs, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 1219; f) M. Kanai, K. Tomioka, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4275; g) Q. L. Zhou, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1994**, 50, 4467; h) S. M. W. Bennett, S. M. Brown, J. P. Muxworthy, S. Woodward, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1767; i) A. Alexakis, J. Frutos, P. Mangeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, 4, 2427; j) A. Alexakis, J. Vastra, J. Burton, P. Mangeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 3193; k) A. Alexakis, J. Burton, J. Vastra, P. Mangeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 3987; l) A. Alexakis, J. Vastra, J. Burton, C. Benhaim, P. Mangeney, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7869.
- [4] a) A. H. M. de Vries, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2374; b) B. L. Feringa, M. Pineschi, L. A. Arnold, R. Imbos, A. H. M. de Vries, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2733; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2620; c) A. K. H. Knobel, I. H. Escher, A. Pfaltz, *Synlett* **1997**, 1429; d) M. Yan, L. W. Yang, K. Y. Wong, A. S. C. Chan, *Chem. Commun.* **1999**, 11; e) R. Naasz, L. A. Arnold, M. Pineschi, E. Keller, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1104.
- [5] a) T. Arai, H. Sasai, K. Aoe, K. Okamura, T. Date, M. Shibasaki, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 104; b) E. Gomez-Bengoia, N. M. Heron, M. T. Didiuk, C. A. Luchaco, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7649; c) Y. Takaya, M. Ogasawara, T. Hayashi, M. Sakai, N. Miyaura, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5579.
- [6] a) A. Schnyder, L. Hintermann, A. Togni, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 931; b) A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1999**, 110, 3047; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2897; c) H. Doucet, E. Fernandez, T. P. Layzell, J. M. Brown, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1320.
- [7] E. L. Stangeland, T. Sammakia, *Tetrahedron* **1997**, 53, 16503.
- [8] a) M. Smrcina, M. Lorenc, V. Hanus, P. Kocovsky, *Synlett* **1991**, 231; b) M. Smrcina, M. Lorenc, V. Hanus, P. Sedmera, P. Kocovsky, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1917; c) M. Smrcina, S. Vyskocil, J. Polivkova, J. Polakova, P. Kocovsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1996**, 61, 1520; d) S. Vyskocil, S. Jaracz, M. Smrcina, M. Sticha, V. Hanus, M. Polasek, P. Kocovsky, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7727; e) S. Vyskocil, M. Smrcina, V. Hanus, M. Polasek, P. Kocovsky, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7738.
- [9] a) K. Ding, Q. Xu, Y. Wang, J. Liu, Z. Yu, B. Du, Y. Wu, H. Koshima, T. Matsuura, *Chem. Commun.* **1997**, 693; b) R. A. Singer, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1095; c) K. Ding, Y. Wang, H. Yun, J. Lu, Y. Wu, M. Terada, Y. Okubo, K. Mikami, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1734.
- [10] a) E. M. Carreira, R. A. Singer, W. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8837; b) E. M. Carreira, W. Lee, R. A. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3649; c) R. A. Singer, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12360.
- [11] D. J. Berrisford, C. Bolm, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1059.
- [12] G. H. Posner, L. L. Frye, *Isr. J. Chem.* **1984**, 24, 88.

Experimenteller Nachweis von neutralem P_6 : ein neues Allotrop des Phosphors**

Detlef Schröder,* Helmut Schwarz,* Matthias Wulf, Heinrich Sievers, Peter Jutzi* und Markus Reiher

*Professor H.-J. Quadbeck-Seeger
zum 60. Geburtstag gewidmet*

Trotz der Querbeziehung zum Kohlenstoff und der Nachbarschaft zum Schwefel sind experimentelle Hinweise für die Existenz molekularer Allotrope des Phosphors jenseits von P_4 bisher rar. Hingegen sind eine Reihe kleiner Phosphorcluster, wie Hexaphosphabenzol und kubisches P_8 , seit den 80er Jahren theoretisch eingehend untersucht worden.^[1, 2] Neuere theoretische Arbeiten zu Phosphorclustern^[3] umfassen auch ionische Spezies, wie cyclisches P_5^- ,^[4] anionische P_n^- -Cluster mit $n = 1-9$,^[5] $P_{(2n+1)}^+$ -Kationen mit $n = 3-5$,^[6] sowie mehrfach geladene Phosphorcluster, darunter cyclisches P_7^{3-} .^[7] Im Vergleich dazu ist das experimentelle Wissen über Phosphorcluster jenseits von P_4 wesentlich begrenzter. P_n^+ -Kationen mit n bis zu 89 und P_n^- -Anionen ($n \leq 49$) konnten durch Laserablation von rotem Phosphor erzeugt werden.^[8] Die Beimischung weiterer Elemente in der Laserverdampfung ermöglicht auch die Bildung heteronuclearer Cluster X_mP_n ($X = B, C, Al, Si, Co, Ni$).^[8, 9] Kürzlich wurde auch die Bildung eines PtP_6^+ -Kations durch sukzessive Dehydrierung von Phosphan an Platinkationen beschrieben.^[10]

Die zuverlässigsten experimentellen Daten bezüglich der Energetik von Phosphorclustern basieren bisher auf den Photoelektronenspektren von P_n^- -Anionen ($n = 1-9$);^[5] für das hier interessierende P_6^- -Ion wurde eine vertikale Elektronenbindungsenergie von 2.22 ± 0.05 eV bestimmt.

Während das experimentelle Wissen über molekulare Allotrope des Phosphors jenseits von P_4 begrenzt ist, sind eine Reihe von Polyphosphhanderivaten bekannt; Baudlers Arbeiten^[11] sind hierfür repräsentativ.^[12] Im folgenden beschreiben wir die Verwendung eines solches Polyphosphhanderivates zur Bildung des neutralen P_6 -Moleküls in der Gasphase durch Neutralisations-Reionisations(NR)-Massenspektrometrie.^[13]

Die Synthese des tricyclischen Polyphosphans **1** wurde 1989 beschrieben.^[14] **1** enthält eine P_6 -Einheit mit Benzvalenstruktur:

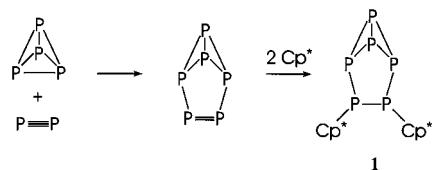
[*] Dr. D. Schröder, Prof. Dr. H. Schwarz
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Fax: (+49) 30-314-21102
E-mail: df@www.chem.tu-berlin.de
schw0531@www.chem.tu-berlin.de

Prof. Dr. P. Jutzi, M. Wulf, Dr. H. Sievers
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld
Fax: (+49) 521-1066026

Dr. M. Reiher
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, D-91058 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn P. Jackson, Ph.D., danken wir für Hilfe bei der Erstellung des Manuskripts.

tur und zwei zusätzliche η^1 -koordinierte Pentamethylcyclopentadienyl(Cp *)-Liganden. Konzeptionell kann die Bildung von **1** als eine formale Cycloaddition von P $_2$ - und P $_4$ -Einheiten, gefolgt von der Absättigung der verbleibenden P-P-Doppelbindung durch zwei Cp * -Reste angesehen werden (Schema 1). Da Cp * auch als Abgangsgruppe fungieren



Schema 1. Hypothetische Cycloaddition von P $_2$ und P $_4$ zu Hexaphosphabenzvalen und dessen zu **1** führende Stabilisierung durch zwei Cp * -Liganden.

kann,^[15] erschien uns im Umkehrschluß Verbindung **1** auch eine mögliche Vorstufe für die Bildung von P $_6$, vorausgesetzt, daß das Zielmolekül P $_6$ zumindest kinetisch bezüglich der Dissoziation in P $_4$ und P $_2$ stabil ist. Gemäß den von Jones und Hohl berechneten Atomisierungsenergien ist die Reaktion P $_6$ \rightarrow P $_4$ +P $_2$ sogar ca. 1 eV endotherm.^[3a]

Die Elektronenionisation (EI) von **1** liefert das Molekülion gemeinsam mit Cp * P $_6^+$ und Cp $^{*+}$ als dominierende Fragmente.^[14] Es überrascht daher kaum, daß im unimolekularen Zerfall des Molekülions **1** $^+$ der Verlust einer Cp * -Einheit unter Bildung von Cp * P $_6^+$ vorherrscht.^[16] Im Rahmen unserer Suche nach P $_6$ ist das Cp * P $_6^+$ -Kation von besonderem Interesse. Der unimolekulare Zerfall von metastabilem Cp * P $_6^+$ führt zu Cp * P $_2^+$ - und Cp $^{*+}$ -Fragmenten im Verhältnis von ca. 10:1 (Abbildung 1 a), was den formalen Verlusten von neutralem P $_4$ bzw. P $_6$ entspricht. Der letztgenannte Zerfallskanal gewinnt bei der Stoßaktivierung (collisional activation, CA) von Cp * P $_6^+$ an Bedeutung, und das Cp * P $_2^+$ /Cp $^{*+}$ -Verhältnis fällt auf ca. 1.5:1 (Abbildung 1 b). Deutliche Signale für P $_n^+$ -Kationen werden jedoch weder in den CA- noch in den EI-Spektren beobachtet, was mit der Annahme übereinstimmt, daß die Ionisierungsenergien (IEs) der Phosphorcluster größer als die des Cp * -Radikals sind. So ist selbst für das unsubstituierte Cyclopentadienylradikal die Ionisierungsenergie mit IE(Cp)=8.4 eV deutlich kleiner als die von P $_4$ (IE(P $_4$)=9.1 eV)^[19] und übersteigt auch nicht den für Hexaphosphabenzvalen berechneten Wert von IE(P $_6$)=8.4 eV;^[7b] mit Sicherheit verringert die komplette Methylierung der Cp-Einheit die Ionisierungsenergie noch weiter. Die Bildung von Cp $^{*+}$ als ein Produkt des unimolekularen Zerfalls von Cp * P $_6^+$ deutet auf die Möglichkeit hin, daß ein intaktes P $_6$ -Molekül als Neutralteilchen verloren wird. Eine schrittweise Reaktion gemäß 1) Cp * P $_6^+\rightarrow$ Cp * P $_2^++$ P $_4$ und 2) Cp * P $_2^+\rightarrow$ Cp $^{*+}+P_2$ kann jedoch nicht ausgeschlossen werden; in der Tat stellt der Verlust von neutralem P $_2$ den Hauptzerfallsweg von metastabilem Cp * P $_2^+$ dar.

Ein Nachweis für die mögliche Bildung von neutralem P $_6$ erfordert daher die Anwendung einer Methode, die spezifisch die aus Cp * P $_6^+$ gebildeten neutralen Fragmente charakterisiert. In dieser Hinsicht „ideal“ ist ein CIDI-Experiment (CIDI: collision-induced dissociative ionization),^[20] in dem die beim unimolekularen Zerfall eines metastabilen Ions

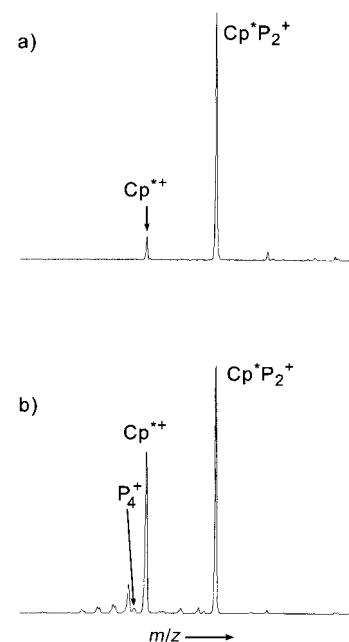


Abbildung 1. a) Metastabilen- und b) Stoßaktivierungs-Massenspektrum (Stoßgas: Helium) von B(1)/E(1)-selektiertem Cp * P $_6^+$, das durch dissoziative Elektronenionisation von **1** gebildet wurde. Es wird auf die charakteristische Reihe von Kohlenwasserstofffragmenten C $_m$ H $_n^+$ bei niederen Massen hingewiesen, die auf dem sukzessiven Zerfall von ionisiertem Cp * beruhen.

gebildeten Neutralteilchen selektiv ionisiert werden. Die CIDI-Technik ist jedoch wenig empfindlich, und für metastabiles Cp * P $_6^+$ konnten keine aussagefähigen CIDI-Spektren erhalten werden. Statt dessen haben wir Cp * P $_6^+$ mit Hilfe von Neutralisations-Reionisations(NR)-Experimenten untersucht, in denen zwei sukzessive Elektronenübertragungen stattfinden.^[13] Dabei wird zunächst das gewünschte Ion im Hochenergiestoß neutralisiert, dann werden die verbliebenen geladenen Teilchen ausgeblendet, der Neutralteilchenstrahl wird in einem zweiten Stoß reionisiert und schließlich massenanalysiert und detektiert; im vorliegenden Fall wenden wir die Reionisation zu Kationen an.^[13b]

Überraschenderweise werden die NR-Spektren des Cp * P $_6^+$ -Kations von P $_n^+$ -Fragmenten ($n=1-6$) dominiert, während der Cp * -Ligand und seine potentiellen Zerfallsprodukte kaum in Erscheinung treten (Abbildung 2). Dieses Resultat impliziert, daß die Neutralisation von Cp * P $_6^+$ nur in sehr untergeordnetem Maß zu neutralen C $_m$ H $_n$ -Spezies führt. Um diesen Befund weiter zu verstehen, haben wir mit Xenon (Abbildung 2a) und Helium (Abbildung 2b) zwei unterschiedliche Stoßgase für die Neutralisation verwendet. Xenon (IE = 12.1 eV) ist als vielseitiges Reagens für die Neutralisation von Kationen wohl etabliert.^[13] Im vorliegenden Fall würde die Neutralisation von Cp * P $_6^+$ zur Bildung des neutralen Cp * P $_6$ -Radikals führen. Unabhängig von seiner Lebensdauer sollte Cp * P $_6$ bei der Reionisation zur Bildung ausgeprägter C $_m$ H $_n^+$ -Fragmente führen; zum Vergleich sei auf die Dominanz der C $_m$ H $_n^+$ - über die P $_n^+$ -Signale in Abbildung 1b verwiesen. Ein solches Muster wird experimentell jedoch nicht beobachtet (Abbildung 2a), so daß der Elektronentransfer von Xenon auf Cp * P $_6^+$ offenbar nur zu einem

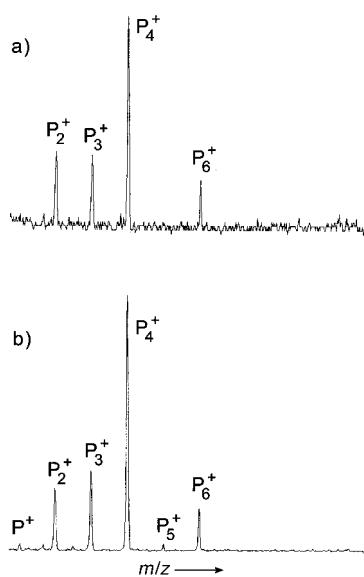
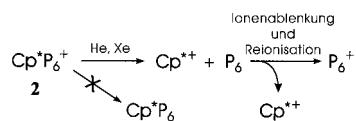


Abbildung 2. Neutralisations-Reionisations-Massenspektren von B(1)/E(1)-selektiertem Cp^*P_6^+ , das durch dissoziative Elektronenionisation von **1** gebildet wurde; a) Stoßgase: Xenon und Sauerstoff, b) Stoßgase: Helium und Sauerstoff.

vernachlässigbaren Teil stattfindet. Wesdemiotis und Mitarbeiter^[21] haben vorgeschlagen, daß der Einsatz von Helium als Stoßgas die Neutralisation von Kationen noch effektiver unterbindet, da trotz der hohen Stoßenergien die Ionisierungsenergie von He mit $\text{IE}(\text{He}) = 24.5 \text{ eV}$ schlicht zu hoch ist, um einen effizienten Elektronentransfer von He auf das Kation zu gestatten. Hingegen begünstigt der Hochenergiestoß mit Helium die Dissoziation der Kationen, und die resultierenden Neutralteilchen werden dann im zweiten Schritt ionisiert. Da die so erhaltenen Spektren Charakteristika der neutralen Fragmente liefern, bezeichneten Wesdemiotis und Mitarbeiter diese Variante der NR-Technik als Neutralfragment-Reionisation (N_fR). Das nahezu reine P_n^+ -Muster ($n = 1 - 6$) in Abbildung 2b ist in vollem Einklang mit diesem Interpretationsschema: Die Neutralisation von Cp^*P_6^+ ist unvorteilhaft und kann nicht mit dem Zerfall des Kations konkurrieren. Die deutlichen P_6^+ -Signale in Abbildung 2a und 2b können daher der Reionisation des durch stoßinduzierten Zerfall von Cp^*P_6^+ gebildeten P_6 -Neutralteilchens zugeordnet werden (Schema 2). Diese Argumenta-



Schema 2. Konkurrenz zwischen Elektronentransfer und kationischem Zerfall im Hochenergiestoß von Cp^*P_6^+ .

tion vermag auch die unterschiedlichen Signal/Rausch-Verhältnisse in Abbildung 2a und 2b zu erklären, da im keV-Experiment Helium ein wesentlich besseres Reagens für den stoßinduzierten Zerfall ist als Xenon. Eine weitere Bestätigung der Bildung von intaktem P_6 ist die Tatsache, daß die geradzahligen P_n^+ -Cluster ($n = 4$ und 6) deutlich intensiver als das dem Verlust eines Phosphoratoms entsprechende P_5^+ -

Fragment sind, obwohl P_5 die niedrigere Ionisierungsenergie^[22] aufweist und bei der Laserverdampfung von Phosphor das P_5^+ -Kation die Signale für P_4^+ und P_6^+ deutlich überwiegt.^[22]

Die hier vorgestellten Experimente belegen die Existenz von neutralem P_6 in der Gasphase, wobei die experimentellen Randbedingungen eine minimale Lebensdauer im Mikrosekundenbereich bedingen. Die Struktur des Neutralteilchens läßt sich jedoch aus den Massenspektren nicht ohne weiteres ableiten. Die Verwendung von **1** als Vorstufe legt jedoch die Benzvalenstruktur nahe. Zudem ergeben Dichtefunktionalrechnungen, daß das Benzvalengerüst nach dissoziativer Ionisation auch im Cp^*P_6^+ -Kation intakt bleibt.^[23] Schließlich sagen auch Ab-initio-Rechnungen Benzvalenstrukturen als globale Minima von anionischem,^[5] neutralem^[3, 7] und kationischen Hexaphosphor^[7] voraus. Daher halten wir es für plausibel, daß beim stoßinduzierten Zerfall von Cp^*P_6^+ zunächst neutrales Hexaphosphabenzvalen gebildet wird, das dann im NR-Experiment durch vertikalem Elektronentransfer zu P_6^+ ionisiert und nachgewiesen wird.

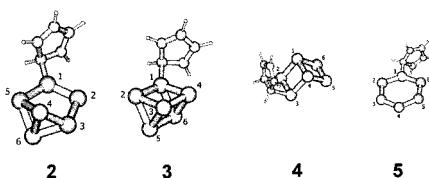
Im Rekurs auf die in Schema 1 gezeigte potentielle Genese impliziert das Vorhandensein einer P-P-Doppelbindung eine hohe Reaktivität von neutralem P_6 , die möglicherweise die präparative Herstellung dieses Phosphorallotrops erschwert. Neben der in Schema 1 gezeigten Stabilisierung durch kovalent gebundene organische Liganden ist auch eine Dimerisierung von P_6 vorstellbar, die zu einem polycyclischen P_{12} -Allotrop ohne P-P-Doppelbindung führen würde,^[3f] und welches daher weniger reaktiv und gegebenenfalls sogar stabil gegenüber der Dissoziation in drei P_4 -Moleküle sein könnte.

Eingegangen am 11. Juni 1999 [Z 13545]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3513–3515

Stichwörter: Allotropie • Elektronentransfer • Massenspektrometrie • Phosphor

- [1] a) N. C. Baird, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 341; b) M. T. Nguyen, A. F. Hegarty, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 383; c) siehe auch: P. von R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. v. Eikemma Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669.
- [2] a) G. Trinquier, J.-P. Malrieu, J.-P. Daudey, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *80*, 552; b) E. A. Halevi, H. Bock, B. Roth, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4376; c) M. W. Schmidt, M. S. Gordon, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4503; d) G. Trinquier, J.-P. Daudey, N. Komiha, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7210; e) R. Ahlrichs, S. Brode, C. Ehrhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7260.
- [3] a) R. O. Jones, D. Hohl, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 6710; b) R. Janoschek, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2687; c) M. Häser, U. Schneider, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9551; d) P. Ballone, R. O. Jones, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 4941; e) M. Häser, O. Treutler, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3703; f) S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 258.
- [4] M. N. Glukhovtsev, A. Dransfeld, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* **1995**, *100*, 13447.
- [5] R. O. Jones, G. Ganterföhr, S. Hunsiker, P. Pieperhoff, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 9549.
- [6] J.-N. Feng, M. Cui, X.-R. Huang, P. Otto, F. L. Gu, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1998**, *425*, 201.
- [7] a) G. Seifert, R. O. Jones, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2951; b) R. O. Jones, G. Seifert, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 7564.
- [8] Z.-Y. Liu, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Z. Physik D* **1996**, *38*, 171, zit. Lit.

- [9] P. F. Greenwood, I. G. Dance, K. J. Fisher, G. D. Willett, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6288.
 [10] M. Brönstrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1999**, *18*, 1939.
 [11] Übersichten: a) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 419; b) M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623.
 [12] a) Übergangsmetallkomplexe von P_6 ; a) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 358; b) P. Jutzi, R. Kroos, *Chem. Ber.* **1989**, *121*, 1399; c) O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751.
 [13] a) N. Goldberg, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 347; b) C. A. Schalley, G. Hornung, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 91.
 [14] P. Jutzi, R. Kroos, A. Müller, M. Penk, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 600.
 [15] P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.* **1987**, *6*, 1.
 [16] Die Experimente wurden mit einem VG-ZAB/HF/AMD-604-Tandem-Massenspektrometer von BEBE-Konfiguration (B steht für magnetischen und E für elektrischen Sektor) durchgeführt.^[17] Die gewünschten Ionen wurden durch Elektronenionisation (Elektronenenergie 70 eV) von über die Schubstange zugeführtem **1** erzeugt. Aufgrund der Konkurrenz von Verdampfung und Thermolyse von **1**, wurde die Probe mit ca. $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ im Bereich von $120\text{--}180^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt, um maximale Ionenausbeuten zu erzielen.^[18] Die Ionen einer kinetischen Energie von 8 keV wurden mittels B(1) und E(1) massenselektiert und die resultierenden Massenspektren durch Abstimmen von B(2) erhalten. Für die Stoßaktivierung wurde Helium bei 80 % Transmission (T) eingesetzt. In den NR-Experimenten^[13, 17] wurden Xenon bzw. Helium für die Neutralisation (siehe Text) und Sauerstoff für die Reionisation verwandt (alle Gase, 80 % T). Zur Verbesserung der Signal/Rausch-Verhältnisse wurden mit Hilfe des AMD/Intectra-Datensystems 10–40 Spektren gemittelt.
 [17] C. A. Schalley, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1996**, *153*, 173.
 [18] D. Schröder, J. Müller, H. Schwarz, *Organometallics* **1993**, *12*, 1972.
 [19] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl. 1* **1988**, *17*.
 [20] a) P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. E. Szulejko, J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.* **1984**, *19*, 442; b) J. K. Terlouw, *Adv. Mass Spectrom.* **1989**, *11*, 984.
 [21] M. J. Polce, S. Beranová, M. J. Nold, C. Wesdemiotis, *J. Mass Spectrom.* **1996**, *31*, 1073.
 [22] M. D. Chen, J. T. Li, R. B. Huang, L. S. Zheng, C. T. Au, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *305*, 439.
 [23] Für All-Elektronen-Dichtefunktionalrechnungen wurde das Programm Turbomole 5.1^[24] eingesetzt, wobei verschiedene $C_5H_5P_6^{+}$ -Isomere untersucht wurden, die als Modell für $Cp^*P_6^{+}$ angesehen werden. Die untersuchten Strukturen reichen vom Cp-substituierten P_6 -Kation **2** mit Benzvalengerüst über eine Prismenstruktur **3** zum Dewar-Benzolderivat **4** und dem Benzolanalogon **5**. Auf allen theoretischen Niveaus ist **2** das stabilste Isomer. Auf dem B3LYP/TZVP-Niveau^[25] ist **2** um 9 kJ mol^{-1} , 48 kJ mol^{-1} sowie 75 kJ mol^{-1} stabiler als die isomeren Kationen **3**, **4** bzw. **5**.



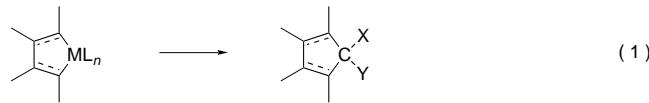
2 **3** **4** **5**

- [24] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
 [25] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.

Die Umwandlung von Titanacyclen in Carbocyclen: ein vorteilhafter Syntheseweg zu Cyclopentadienolen**

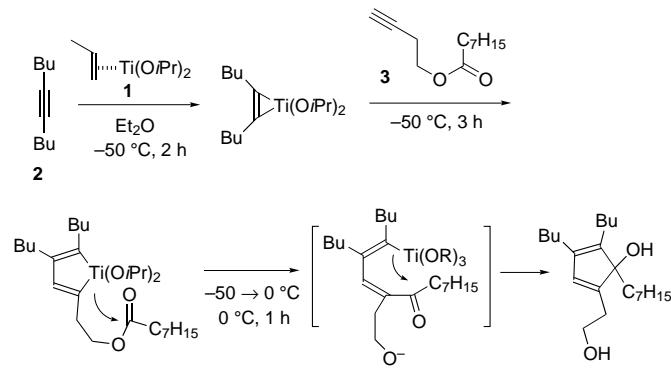
Hirokazu Urabe, Miho Narita und Fumie Sato*

Fünfgliedrige Metallacyclen von Elementen der vierten Gruppe, wie sie in Gleichung (1) ($M = Ti, Zr$) dargestellt sind, sind bekannt und auf einfache Weise zugänglich.^[1] Die Umwandlung dieser Metallacyclen in Carbocyclen, in der Weise, daß das Metallatom schließlich gegen ein Kohlenstoffatom ausgetauscht wird, bietet eine attraktive Methode zum Aufbau fünfgliedriger Kohlenstoffringe. Die Bildung der entsprechenden Carbonylverbindung durch Umsetzung der Metallacyclen mit Kohlenmonoxid oder Isocyaniden^[1-3] und die äquivalente Reaktion mit Triphosgen ($O=C(OCCl_3)_2$)^[4] sind wohl der typischste und nützlichste Zugang zu dieser Reaktion [Gl. (1); $ML_n = ZrCp_2, TiCp_2, Ti(OiPr)_2$; $CXY = CO$]. Andere Varianten dieser Reaktion sind bemerkenswer-



terweise weniger breit anwendbar.^[5] Wir berichten hier über einen neuen Zugang zu dieser Umsetzung, der von einem Titanacyclopentadien ausgeht.

Die Kupplung der Acetylene **2** und **3** mit $[(\eta^2\text{-propen})Ti(OiPr)_2]$ **1**,^[6, 7] das auf einfache Weise in situ aus $[Ti(OiPr)_4]$ und $iPrMgCl$ hergestellt wird,^[8] führt bei niedrigen Temperaturen zum Titanacyclopentadien **4** (Schema 1).^[7] Beim einfachen Aufwärmen des Reaktionsgemisches auf 0°C fand eine Tandem-Addition der beiden C-Ti-Bindungen in **4** an die



Schema 1.

[*] Prof. Dr. F. Sato, Dr. H. Urabe, M. Narita
Department of Biomolecular Engineering
Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama
Kanagawa 226–8501 (Japan)
Fax: (+81) 45-924-5826
E-mail: fsato@bio.titech.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.