

[[(*t*BuC₅H₄)₂Nb(CO))₃Co₉(CO)₈Te₆·3Cr(CO)₅]: ungewöhnliche Stabilisierung eines kubisch-raumzentrierten Metalltelluridclusters durch periphere Komplexfragmente**

Henri Brunner, A. Claudia Stückl, Joachim Wachter,* Robert Wanninger und Manfred Zabel

Übergangsmetallcluster, die M₈-Würfel mit schweren Hauptgruppenelementen als Brückenliganden enthalten, dienen als einfache Modelle für Festkörperstrukturen.^[1] In Clustern des Typs [M₉L₈(μ₄-E)₆] (M = Ni, Pd; L = PPh₃, CO, Cl; E = GeEt,^[2] As,^[3] Sb,^[4] Te^[5]) liegt zusätzlich ein Metallatom im Clusterzentrum vor. Erster Cobalt-haltiger Vertreter der [M₉L₈(μ₄-E)₆]-Substanzklasse ist das Clustersalz [(C₅Me₅)₂Nb(CO)₂]₂[Co₉(CO)₈Te₆] ([(*C*₅Me₅)₂Nb(CO)₂]-**1**), das allerdings nur in so geringen Mengen erhalten wurde, dass seine chemischen Eigenschaften nicht untersucht werden konnten.^[6] Wir berichten nun über die ergiebige Synthese eines dem Anion [1]²⁻ verwandten Clusters, in dem die Metalltelluridsphäre zusätzliche, periphere Komplexfragmente trägt.

Die Reaktion von [Cp₂Nb(Te₂)H] (Cp' = *t*BuC₅H₄)^[7] mit zwei Äquivalenten [Co₂(CO)₈] in siedendem Toluol lieferte nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel die dunkelrote, neutrale Verbindung [[Cp₂Nb(CO))₃Co₉(CO)₈Te₆]**2** in guter Ausbeute. Da von **2** keine Massenspektren erhalten werden konnten, wurde seine Zusammensetzung aus der Röntgenstrukturanalyse des Cr(CO)₅-Addukts **3** abgeleitet (siehe unten) und durch C,H-Analysen bestätigt. Das IR-Spektrum von **2** enthält neben den charakteristischen ν_{C-H}-Frequenzen der *t*BuC₅H₄-Gruppen drei Banden im Bereich der Absorptionen terminaler CO-Liganden (bei 2005, 1965 und 1915 cm⁻¹), was mit dem Vorliegen nichtäquivalenter Sätze von Co(CO)- und Cp₂Nb(CO)-Baugruppen^[8] vereinbar ist.

Die Lösung von **2** in THF reagierte mit im Überschuss zugegebenem [Cr(CO)₅(thf)] zu einem rotbraunen Komplex (**3**), der sich unzersetzt chromatographieren ließ, und zu einem weiteren Komplex (**4**). Die Zusammensetzung von **3** konnte röntgenographisch zu [[Cp₂Nb(CO))₃Co₉(CO)₈Te₆·3Cr(CO)₅] ermittelt und durch C,H-Analyse bestätigt werden. Die dunkelbraune Verbindung **4**, die laut IR-Spektrum ebenfalls Cr(CO)₅-Gruppen enthält, konnte bisher nicht strukturell charakterisiert werden. Jedoch entsprechen die C,H-Analysen der Formulierung [[Cp₂Nb(CO))₃Co₉(CO)₈Te₆·3Cr(CO)₅]. Im IR-Spektrum von **3** tritt im Bereich der Absorptionen terminaler CO-Liganden zusätzlich zu den Banden von **2** nur die für Cr(CO)₅-Reste typische starke Absorption bei 2055 cm⁻¹ auf. Ein sehr ähnliches Muster zeigt das IR-Spektrum von **4**.

Einkristalle konnten nur von **3** – in Form sehr dünner Nadeln – erhalten werden. Trotz intensiver Bemühungen gelang es nicht, die schlechte Kristallqualität, die auch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse^[9] beeinträchtigt, zu verbessern. Dennoch konnte das Schweratomgerüst anisotrop verfeinert werden, während die Identifizierung der Lösungsmittelmoleküle im Kristall Probleme bereitete. Im Mittelpunkt des Moleküls befindet sich ein Co₈-Würfel mit einem zentralen Cobaltatom (Abbildung 1). Die Würfel Flächen sind von sechs Te-Liganden überbrückt, an die drei Cp₂Nb(CO)- und drei Cr(CO)₅-Fragmente koordiniert sind. Die Anordnung dieser Gruppen ist meridional in Bezug auf das Te₆-Oktaeder. Trotz der relativ schlechten Qualität der Strukturlösung ergibt sich aus dem Vergleich der Bindungsparameter von **3** und [1]²⁻ ein schwacher, aber eindeutiger Trend, der sich als geringfügige Kontraktion des Co₉Te₆-Würfels in **3** deuten lässt: 1) Die Abstände der Tellurbrücken zu den Eckpunkten des Co₈-Käfigs sind in **3** durchschnittlich 0.03 Å kürzer als in [1]²⁻, was auch für die Abstände der Telluratome zum zentralen Co1-Atom gilt; 2) die Co-Co-Kantenlängen in **3** (2.76(1) Å im Mittel) sind 0.01 Å kürzer, ebenso die Abstände von Co1 zu den Würfecken.

Die Nb-Te-Abstände (durchschnittlich 2.856 Å) sind typisch für Nb-Te-Einfachbindungen.^[3,10] Die Cr-Te-Abstände (Mittel 2.638(5) Å) sind ca. 0.1 Å kürzer als in anionischen Chromtelluriden,^[11] jedoch geringfügig länger als in [cyclo-Te₄[Cr(CO)₅]₄].^[12] Über den Beitrag der Cr(CO)₅-Fragmente zur Stabilisierung des Co₉Te₆-Würfels kann nur spekuliert werden. Sicherlich verbessern sie die Kristallisationseigenschaften des resultierenden Produkts **3** entscheidend.

In **2** und **3** fungieren drei Niobocencarbonyleinheiten, bei der für **4** angenommenen Struktur dagegen nur eine, als 17-Elektronenfragmente, die über die Te-Liganden kovalent am Clusterkern verankert sind. Dieser „Verankerungseffekt“ bewirkt, dass die betreffenden Te-Liganden je fünf Elektronen zu den Metallvalenzelektronen (MVE) des Clusters beisteuern. Die restlichen Te-Liganden liefern lediglich je vier Elektronen, während ihr freies Elektronenpaar, wie in **3** realisiert, koordinativ nach „außen“ wirksam wird. Damit erhält man für den Co₉(CO)₈Te₆-Kern in **2** (und analog in **3**) 124 MVE [(9 × 9 für Co) + (8 × 2 für CO) + (3 × 5 für μ₅-Te) + (3 × 4 für μ₄-Te)]. Zum Vergleich: Die Clusterkerne von **4** und [1]²⁻ enthalten 122 bzw. 123 MVE.

Die beim Vergleich der Strukturparameter von [1]²⁻ und **3** festgestellte schwache Kontraktion des Co₉Te₆-Würfels in **3** wird qualitativ auf der Basis von DFT-Rechnungen plausibel. Diese wurden am Strukturmodell des Co₉(CO)₈Te₆-Clusterkerns mit zwei- und dreifach negativer Ladung, [1]²⁻ und [1]³⁻, durchgeführt. Das MO-Schema von [1]³⁻ ergibt sich aus dem von [1]²⁻, indem in dessen HOMO, einen Zustand mit hohem Co1-d_{z²}-Orbitalanteil sowie signifikanten s/p-Beiträgen der axialen Te-Atome in a_{1g}-Symmetrie, das zusätzliche Valenzelektron des Co₉Te₆-Kerns aufgenommen wird. Die resultierende höhere Elektronendichte des a_{1g}(d_{z²})-Zustandes und die ähnliche energetische Lage der d_{x²-y²}- und d_{z²}-Orbitale in [1]³⁻ sollten die Wechselwirkung zwischen Co1 und den sechs Te-Atomen geringfügig verstärken.

Die Reaktion von [Cp₂Nb(Te₂)H] mit [Co₂(CO)₈] ist stark temperaturabhängig. Bei 0 °C bilden sich [Co₄(CO)₁₀Te₂]^[13]

[*] Dr. J. Wachter, Prof. Dr. H. Brunner, Dr. A. C. Stückl, Dr. R. Wanninger, Dr. M. Zabel
Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-4439
E-mail: Joachim.Wachter@chemie.uni-regensburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

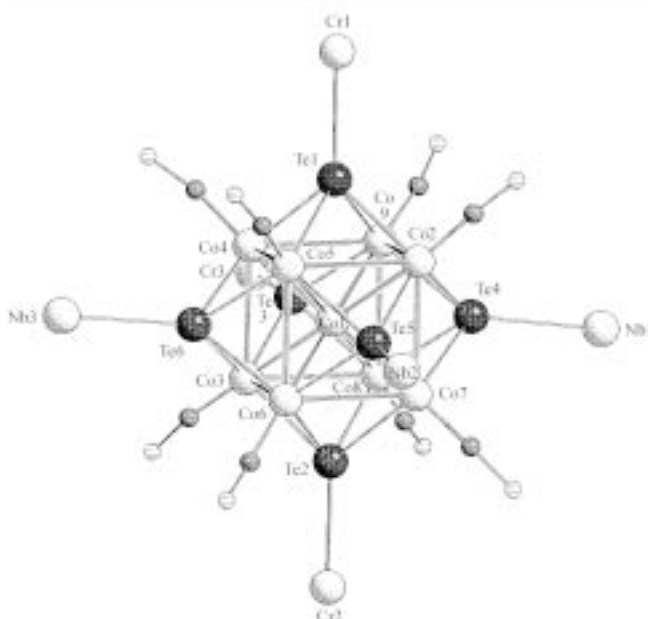
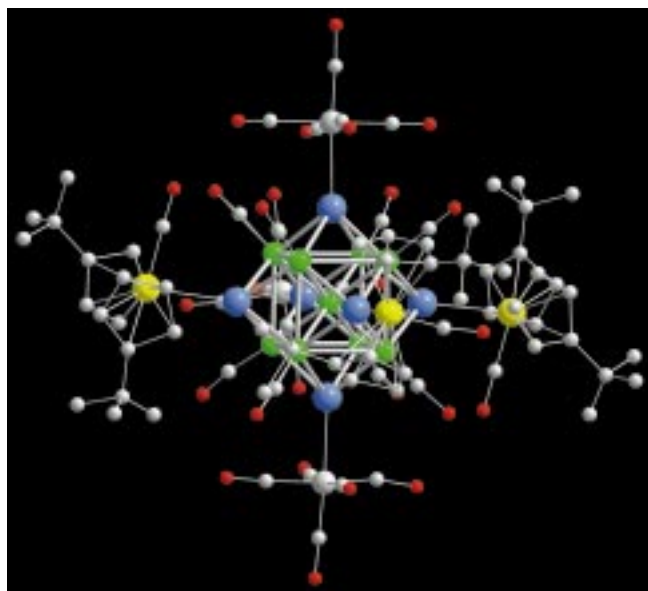


Abbildung 1. Struktur von **3** im Kristall. Oben: Gesamtansicht; unten: der $[\text{Co}_9(\text{CO})_8\text{Te}_7]$ -Kern mit daran fixierten Cr- und Nb-Atomen, die für die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ - bzw. $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})$ -Fragmente stehen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Co1-Te1 2.925(4), Co1-Te2 2.912(4), Co1-Te3 2.927(3), Co1-Te4 2.956(5), Co1-Te5 2.928(3), Co1-Te6 2.940(5), Co1-Co2 2.395(5), Co1-Co3 2.408(5), Co1-Co4 2.382(6), Co1-Co5 2.394(5), Co1-Co6 2.386(4), Co1-Co7 2.381(6), Co1-Co8 2.412(5), Co2-Te1 2.488(5), Co2-Co5 2.778(9), Co2-Co9 2.741(8), Co3-Te2 2.505(5), Co4-Te1 2.479(4), Co4-Te3 2.477(4), Co4-Co5 2.754(4), Co5-Te1 2.492(3), Co6-Te2 2.475(4), Co7-Te2 2.474(3), Co8-Te2 2.489(3), Co8-Te4 2.481(4), Co9-Te1 2.490(4), Cr1-Te1 2.643(6), Cr2-Te2 2.638(5), Cr3-Te3 2.633(4), Nb1-Te4 2.860(4), Nb2-Te5 2.871(3), Nb3-Te6 2.837(4); Co3-Co1-Co5 109.5(2), Co4-Co1-Co7 179.7(2), Co5-Co1-Co6 71.0(2), Te1-Co1-Te2 179.6(2), Te1-Co1-Te4 90.3(2), Te4-Co1-Co8 53.9(2), Te5-Co2-Co1 73.0(2), Te1-Co4-Te6 113.0(2), Co4-Te1-Co5 67.3(2), Co1-Te1-Cr1 128.5(2), Co1-Te2-Cr2 176.3(2), Co1-Te5-Nb2 174.6(2), Co1-Te6-Nb3 174.2(2).

und geringe Mengen an $[\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}\text{Co}_3(\text{CO})_6\text{Te}_2]$. Dieser Cluster enthält wie sein im Niobocenteil peralkyliertes Analogon einen trigonal-bipyramidalen $\text{Co}_3(\text{CO})_6\text{Te}_2$ -Cluster mit daran fixiertem $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})$ -Fragment.^[6] Bei höherer Temperatur entsteht der neutrale Cluster **2** und nicht – wie im

System $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})]/[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ – Salze, die aus pentagonal-prismatischen $[\text{Co}_{11}(\text{CO})_{10}\text{Te}_7]^{n-}$ -Clusteranionen ($n = 1, 2$)^[6] und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^{+}$ -Kationen bestehen. Die Bildung dieser unterschiedlichen Clustergerüste könnte in den unterschiedlichen Strukturen der verwendeten Niobocentelluride begründet sein.^[7]

Im Unterschied zum Salz $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2$ -**1** sind **2** und **3** kovalente Verbindungen. Der Cluster **2** kann als Vorstufe der hypothetischen Verbindung $[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_3[\text{Co}_9(\text{CO})_8\text{Te}_6]$ angesehen werden, mit **[1]**³⁻ als Clusteranion. Versuche, dieses Salz durch Hochdruckcarbonylierung (200 bar CO, THF) der Niobocenkompone aus **2** zu gewinnen, führten jedoch bisher nur zu $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{Te}_2]$.^[13] Weitere Versuche zur Synthese des Anions **[1]**³⁻ sind geplant, vor allem um die vermutete Redoxbeziehung zu dem eingangs beschriebenen **[1]**²⁻ zu sichern. Allerdings scheint die Bildung des Niobocendicarbonylkations $[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ ($\text{Cp} = \text{Cp}', \text{C}_5\text{Me}_5$), die für die Ladungstrennung in $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2$ -**1** verantwortlich ist, im Fall des elektronenreicheren C_5Me_5 -Liganden begünstigt zu sein.

In der Reaktion von $[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}]$ mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ wurde ein effizienter Zugang zu kubischen, metallzentrierten Cobalttelluridclustern gefunden. Die Verankerung peripherer Komplexfragmente ermöglichte die Realisierung unterschiedlicher Ladungsstufen und Elektronenzahlen. Schließlich könnte das zu erwartende Reaktivitätspotential von **2** die Kenntnisse über die Chemie von Metalltelluridclustern erweitern.

Experimentelles

Synthese von **2**: Die Mischung aus $[\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{Te}_2)\text{H}]$ ^[7] (550 mg, 0.930 mmol), $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (640 mg, 1.872 mmol) und 100 mL Toluol wurde 3 h bei 110 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 15 mL THF aufgenommen. Chromatographie an SiO_2 (Aktivität II–III, Säule 15 cm, Ø 3 cm) mit THF gab eine langgezogene, dunkelrote Zone, die 630 mg (0.241 mmol, 78 %) **2** enthielt. Umkristallisation von **2** aus THF/Pentan (5/1) lieferte feine, dunkle Nadeln. C,H-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{65}\text{H}_{78}\text{Co}_9\text{Nb}_3\text{O}_{11}\text{Te}_6$ (2609.97): C 29.91, H 3.01; gef.: C 29.63, H 3.37. IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2005$ (m), 1965 (vs), 1915 (vs) cm^{-1} .

Synthese von $[\{\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\}_x\text{Co}_9(\text{CO})_8\text{Te}_6 \cdot 3\text{Cr}(\text{CO})_5]$ ($x = 3$: **3**; $x = 1$: **4**): Die dunkelrote Lösung von **2** (630 mg, 0.241 mmol) in 30 mL THF wurde mit einer Lösung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ in THF (1.45 mmol in 150 mL) versetzt und 12 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 12 mL THF aufgenommen und an SiO_2 (Säule 20 cm, Ø 5 cm) chromatographiert. Mit THF wurde eine rotbraune Zone eluiert, die **3** (560 mg, 0.193 mmol, 68 %) enthielt. Mit THF/Aceton (4/1) eluierte, schwach gefärbte Zonen wurden verworfen, bis sich mit THF/Aceton (1/1) 270 mg der dunkelbraunen Verbindung **4** isolieren ließen. Umkristallisation von **3** aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$ (1/1) lieferte dunkelrote Kristalle. **3**: C,H-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{80}\text{H}_{78}\text{Co}_9\text{Cr}_3\text{Nb}_3\text{O}_{26}\text{Te}_6$ (3186.12): C 30.16, H 2.47; gef.: C 30.66, H 2.66. IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2055$ (s), 2005 (m), 1960 (vs), 1920 (vs) cm^{-1} . **4**: C,H-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{Co}_9\text{Cr}_3\text{NbO}_{24}\text{Te}_6$ (2677.9): C 20.52, H 1.07; gef.: C 21.06, H 1.68. IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2050$ (s), 2010 (m), 1965 (vs), 1930 (vs) cm^{-1} .

Eingegangen am 10. Januar 2001 [Z16398]

- [1] a) R. Gautier, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 673–678; b) R. Gautier, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard in *Metal Clusters in Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, **1999**, S. 1643–1663.

- [2] J. P. Zebrowski, R. K. Hayashi, A. Bjarnason, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3121–3125.
- [3] a) D. Fenske, H. Fleischer, C. Persau, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1740–1742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1665–1667; b) D. Fenske, J. Ohmer, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1572–1573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1512–1513.
- [4] D. Fenske, C. Persau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *593*, 61–68.
- [5] J. G. Brennan, T. Siegrist, S. M. Stuczinski, M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9240–9241.
- [6] H. Brunner, D. Lucas, T. Monzon, Y. Mugnier, B. Nuber, B. Stubenhofer, A. C. Stückl, J. Wachter, R. Wanninger, M. Zabel, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 493–530.
- [7] R. Wanninger, Dissertation, Universität Regensburg, **2000**, S. 33–47.
- [8] [(MeC₅H₄)₂Nb(CO)Cl]: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1910 \text{ cm}^{-1}$ (A. Fakhri, Y. Mugnier, R. Broussier, B. Gautheron, E. Laviron, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, C8–C10).
- [9] Kristallstrukturanalyse von **3**: dunkelrote Kristalle, $0.20 \times 0.08 \times 0.06 \text{ mm}$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 15.471(2)$, $b = 29.281(1)$, $c = 26.472(2) \text{ Å}$, $\beta = 103.64(1)^\circ$, $V = 11653(2) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.938 \text{ g cm}^{-3}$, $\theta = 1.86\text{--}25.15^\circ$, $\mu = 3.329 \text{ mm}^{-1}$, 32866 gemessene Reflexe, 16178 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.122$), davon 3384 als beobachtet eingestuft ($I > 2\sigma(I)$), 614 verfeinerte Parameter, $R1 = 0.0593$, $wR2 = 0.0912$, max./min. Restelektronendichte $0.701/-0.558 \text{ e Å}^{-3}$. Die Daten wurden auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer mit MoK α -Strahlung bei 173 K gesammelt. Die Strukturlösung erfolgte durch Direkte Methoden mit SIR97, Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL-97) mit allen Reflexen. Es konnten nur die Schweratome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden. Verbliebene noch nennenswerte Restelektronendichten aus Differenz-Fourier-Analysen konnten nicht sinnvoll verfeinert werden. Mit dem Programm SQUEEZE^[14] ließen sich Lücken bei $x,y,z = 0.5, 0.0, 0.5$ und $x,y,z = 0.5, 0.5, 0.0$ lokalisieren. Sie sind je 1281 Å^3 groß und enthalten 48 bzw. 49 Elektronen. Zwar entsprechen diese Elektronenzahlen jeweils grob einem Molekül Toluol, jedoch ist das Volumen der Lücken für ein Toluolmolekül zu groß. Der Anteil dieser Elektronen an den berechneten Strukturformfaktoren wurde durch Fourier-Rücktransformation berücksichtigt und von den beobachteten Strukturformfaktoren abgezogen. Die letzten Verfeinerungsschritte der Strukturrechnung wurden mit den so erhaltenen Daten durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturformfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-155021“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] a) W. Tremel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 126–128; b) H. Kleinke, W. Tremel, *Chem. Commun.* **1999**, 1175–1176.
- [11] a) W. A. Flomer, S. C. O’Neal, J. W. Kolis, D. Jeter, A. W. Cordes, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 969–971; b) L. C. Roof, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2056–2064; c) S. Stauf, C. Reisner, W. Tremel, *Chem. Commun.* **1996**, 1749–1750.
- [12] O. Blaque, H. Brunner, M. M. Kubicki, B. Nuber, B. Stubenhofer, J. Wachter, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 361–362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 351–352.
- [13] R. C. Ryan, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6904–6906.
- [14] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194.

Synthese des ersten 1,3,4-Triphosphol-Komplexes**

Rainer Streubel,* Udo Schiemann, Peter G. Jones, Jörg Grunenberg, Hans-Martin Schiebel und Dietrich Gudat*

Professor Manfred Regitz zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Entwicklung von phosphorhaltigen 6π -Arenen, z.B. Phosphininen (Phosphabenzolen), ist aufgrund des industriellen Interesses an neuartigen Steuerliganden für katalytische Prozesse zurzeit hochaktuell,^[1, 2] wird jedoch stark durch das Fehlen rationaler und effizienter Synthesemethoden erschwert. Hochinteressante Kandidaten für neue Ligandsysteme mit 6π -Elektronensystemen sind neben Phosphininen phosphorreiche Heterophosphole, in denen theoretischen Untersuchungen zufolge mit zunehmendem Ersatz von CH-Gruppen durch P-Atome eine immer stärkere Tendenz zur Planarität des dreifach koordinierten Phosphorzentrums im Ring festzustellen ist.^[3, 4] Ein Meilenstein auf diesem Gebiet ist die erst kürzlich gelungene Synthese der ersten aromatischen 1,2,4-Triphospholderivate.^[5, 6]

Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen zur Synthese neuartiger Heterophosphol-Komplexe mit einem dreifach koordinierten Phosphoratom und einem^[7] oder zwei^[8–10] weiteren Heteroatomen im Ring erhielten wir nun durch thermisch induzierte, regiospezifische Insertion des Phosphaalkins **2**^[11] in die P-P-Bindung des 1*H*-Diphosphiren-Komplexes **1** in sehr guten Rohausbeuten (> 90 %) den ersten 1,3,4-Triphosphol-Komplex **3** (Schema 1); im Folgenden werden erste Ergebnisse vorgestellt. Das Edukt **1** ist durch Methanolyse von **4**^[12] leicht zugänglich. Die Bildung eines Regioisomers von **3** wurde nicht beobachtet.

Als möglicher Reaktionsmechanismus für die Bildung von **3** wird die primäre Bildung eines Phosphandiyls **5** postuliert, das in einer [2+1]-Cycloaddition mit **2** zunächst zum 1*H*-Diphosphirenderivat **6** und über eine anschließende Ring-erweiterung zum 1,3,4-Triphosphol-Komplex **7** reagiert. Eine nachfolgende 1,3-Verschiebung des (CO)₅W-Fragmentes in **7** führt zum Endprodukt **3** (Schema 2). Diese Hypothesen basieren auf älteren Befunden und Erklärungsmodellen zum Reaktionsverhalten reaktiver 1*H*-Diphosphiren-Komplexe,

[*] Prof. Dr. R. Streubel, Dipl.-Chem. U. Schiemann, Prof. Dr. P. G. Jones Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig Postfach 3329, 38023 Braunschweig (Deutschland) Fax: (+49) 531-391-5387 E-mail: r.streubel@tu-bs.de

Dr. J. Grunenberg, Dr. H.-M. Schiebel Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig Postfach 3329, 38023 Braunschweig (Deutschland)

Prof. Dr. D. Gudat Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland) Fax: (+49) 228-73-5327 E-mail: dgudat@uni-bonn.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für die Aufnahme der Röntgendaten danken wir Andreas Weinkauff.