





Atome. Man findet daher für die vinyllischen Kohlenstoff-Atome der betreffenden  $C_5Me_5$ -Ringe jeweils zwei Signale im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum. Die Signale der allyllischen Kohlenstoff-Atome der Cyclopentadienyl-Ringe erscheinen im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum nur mit sehr geringer Intensität. Für die Methyl-Gruppen von **2** erwartet man insgesamt elf Signale, die im Spektrum auch alle zu erkennen sind. Zusätzlich findet man im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von **2** die bekannten Signale von *n*-Hexan.

Wegen der beschriebenen Stereochemie ist das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **2** sehr komplex und daher nicht näher analysiert worden. Es treten jedoch keine Signale außerhalb des zu erwartenden Verschiebungsbereiches auf.

Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum (121 MHz) von **3** (siehe Abb. 2) zeigt drei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 1:1:1 bei  $\delta = +105$ ,  $+70$  und  $-237$ . Das Signal der Hochfeldgruppe C erscheint als Triplet, während das der Gruppe B ein Teilspektrum eines AA'BB'-Spektrentyps darstellt. Das Signal der Gruppe A ist komplexer; es besteht aus dem anderen AA'BB'-Teilspektrum mit einer zusätzlichen Kopplung zum Signal der Hochfeldgruppe. Die Struktur von **3** ergibt sich bereits aus der Analyse des eindimensionalen  $^{31}P$ -NMR-Spektrums. Das Triplet bei hohem Feld ist typisch für Brückenkopf-Atome in Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butan-Strukturelementen. Die hohe Symmetrie des Spektrums und der AA'BB'-Signaltyp der Gruppe B lassen nur die Strukturform eines Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexaphosphans für **3** zu. Gestützt wird diese Aussage durch eine Analyse des 2D- $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrums (COSY 90; siehe Abb. 2). Hier treten deutliche Cross-Peaks für die Kopplungen AB und AC auf, während der Cross-Peak für die  $^2J$ -Kopplung BC nur sehr schwach erscheint. Dem eindimensionalen  $^{31}P$ -NMR-Spektrum lassen sich bei Anwendung der Regeln für

Spektren erster Ordnung alle Kopplungen bis auf eine direkt entnehmen. Lediglich die Kopplung zwischen den Organo-substituierten und den Brückenkopf-Phosphor-Atomen muß durch Berechnung mit einem Computerprogramm<sup>15)</sup> bestimmt werden.

Bisher konnten bei Polyphosphanen mit Bicyclo[1.1.0]butan-Struktur nur *exo/exo*- und *exo/endo*-ständige Liganden beobachtet werden<sup>16)</sup>. Durch die bei **3** vorliegende *endo/endo*-Stellung erfahren die peripheren Phosphor-Atome dieses Strukturelementes eine beträchtliche Tieffeld-Verschiebung im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum. Die Brückenkopf-Phosphor-Atome bleiben von den *endo/endo*-Substituenten relativ unbeeinflusst; ihre  $\delta$ -Werte liegen im Erwartungsbereich. Zum Vergleich zeigt Tab. 1 die  $^{31}P$ -NMR-Daten der bisher bekannten Polyphosphane mit Bicyclo[1.1.0]butan-Struktur.

Tab. 1.  $^{31}P$ -NMR-Daten von Phosphor-Verbindungen mit Bicyclo[1.1.0]butan-Struktur,  $P_4L_2$

L	$\delta$ (Brücken- kopf)	$\delta$ (Peripher)	$J_{P,P}$ [Hz]
$N(SiMe_3)_2$ <sup>16a)</sup> ( <i>exo/exo</i> )	-287.3	-79.1	225
$N(SiMe_3)_2$ <sup>16a)</sup> ( <i>exo/endo</i> )	-222.5	-19.7, -43.4	$^1J$ : 242, 255 $^2J$ : 31.5
$C_6H_2(tBu)_3$ <sup>16b,c,e)</sup> ( <i>exo/exo</i> )	-274.8	-132.3	175
$C_6H_2(tBu)_3$ <sup>16e)</sup> ( <i>exo/endo</i> )	-221.3	-98.8, -57.0	$^1J$ : 229, 209 $^2J$ : 29.0
$C_5Me_5$ <sup>16d)</sup> ( <i>exo/exo</i> )	-369.8	-147.5	192
$(C_5Me_5)P(3)$ ( <i>endo/endo</i> )	-237	105	217

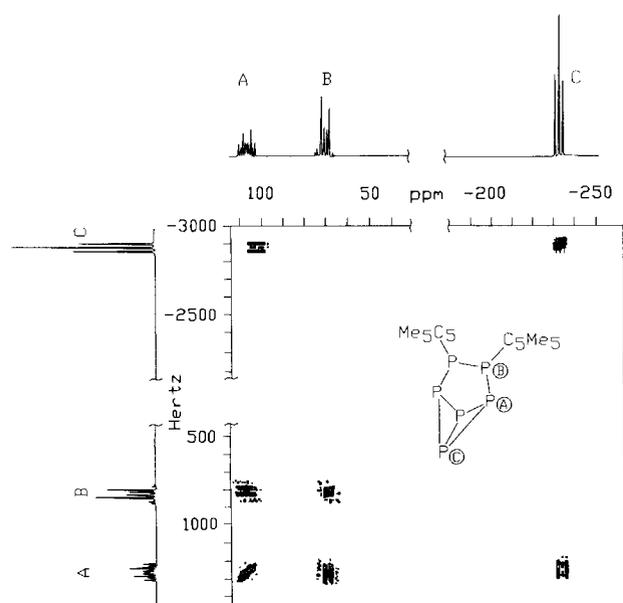


Abb. 2. 2D- $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (COSY 90) von  $P_6(C_5Me_5)_2$  in  $C_6D_6$  bei  $25^\circ C$  (Multiplikation des FID mit Sinus-Funktion in beiden Dimensionen. Matrizen-Größe  $512 \times 2048$ , Transformation  $1024 \times 2048$ , Meßfrequenz 121 MHz, Meßzeit 5 h; oben und links: 1D-Spektrum)

Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von **3** weist aufgrund der Chiralität der Organo-substituierten Phosphor-Atome vier Signale für die vinyllischen Kohlenstoff-Atome und fünf Signale für die Methyl-Gruppen der  $C_5Me_5$ -Ringe auf; die Resonanz für das allyllische Kohlenstoff-Atom ist sehr intensitätsschwach. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **3** ist wie dasjenige von **2** sehr komplex; es zeigt keine Signale außerhalb des Erwartungsbereiches.

### Kristallstrukturen von **2** und **3**

Eine Röntgenstrukturanalyse beweist für **2** die bicyclische Struktur mit *all-trans*-Anordnung der Liganden (siehe Abb. 3). Das Phosphor-Gerüst besteht aus einem in Briefumschlag-Form vorliegenden Phosphor-Fünfring mit einem daran nahezu senkrecht ( $99.2^\circ$ ) angefügten Phosphor-Dreiring. Gegenüber dem bereits bekannten Polyphosphan  $P_6(tBu)_4$ <sup>13)</sup> (**4**) zeigt der Fünfring in **1** eine stärkere Verdrillung<sup>17)</sup>, was auf den größeren Raumbedarf des Pentamethylcyclopentadienyl- im Vergleich zum *tert*-Butyl-Liganden zurückzuführen ist. Die Phosphor-Phosphor-Bindungslängen sind in **2** mit durchschnittlich 222.1 pm deutlich größer als in **4** (219.9 pm). Verbindung **2** verfügt ferner über sehr lange Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen, wobei diese Werte stark von der jeweiligen Position abhän-

gen. So ist die Bindung zu dem am Phosphor-Dreiring gebundenen Liganden um etwa 3 pm kürzer als diejenige zu den Liganden am Phosphor-Fünfring. Von letzteren haben die beiden zueinander *cis*-ständigen Liganden (P2–C11: 195.7 und P4–C31: 194.7 pm) längere P–C-Abstände als der *trans*-ständige (P3–C21: 193.0 pm). Der sehr lange Phosphor–Kohlenstoff(C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)-Abstand im Phosphaalken (C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)P=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>18)</sup> (P–C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub> = 193.1 pm) wird damit erheblich übertroffen [vgl. dazu (C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)P=P(C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: P–C = 188.8 pm]. Die wichtigsten Daten zur Kristallstrukturanalyse von **2** sind in Tab. 2, 4 und 5 zusammengefaßt.

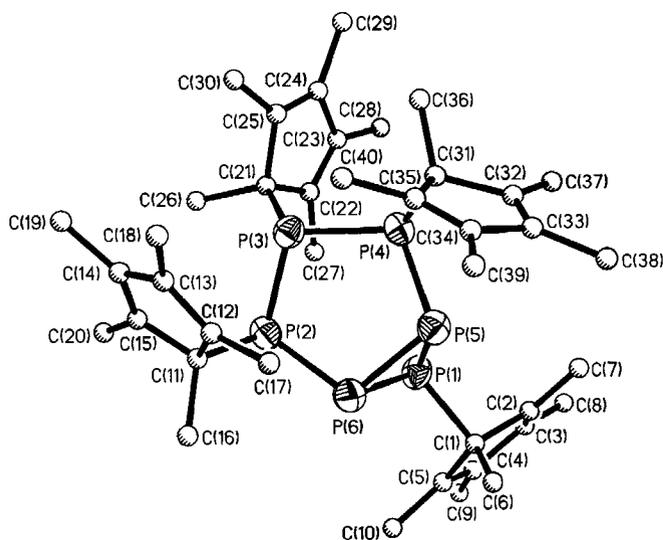


Abb. 3. Kristallstruktur von **2** · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von **2** · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

P(2)–P(3)	222.7 (4)	P(3)–P(4)	224.0 (4)
P(1)–P(5)	222.8 (4)	P(4)–P(5)	223.0 (5)
P(1)–P(6)	219.8 (5)	P(2)–P(6)	222.5 (5)
P(5)–P(6)	220.1 (5)	P(1)–C(1)	191.6 (12)
P(2)–C(11)	195.7 (11)	P(3)–C(21)	193.0 (11)
P(4)–C(31)	194.7 (11)		
P(5)–P(1)–P(6)	59.6(1)	P(5)–P(1)–C(1)	103.9(4)
P(6)–P(1)–C(1)	104.4(4)	P(3)–P(2)–P(6)	105.2(2)
P(3)–P(2)–C(11)	100.8(3)	P(6)–P(2)–C(11)	99.3(4)
P(2)–P(3)–P(4)	102.7(2)	P(2)–P(3)–C(21)	103.1(4)
P(4)–P(3)–C(21)	99.4(4)	P(3)–P(4)–P(5)	103.7(2)
P(3)–P(4)–C(31)	105.5(3)	P(5)–P(4)–C(31)	96.9(4)
P(1)–P(5)–P(4)	94.8(2)	P(1)–P(5)–P(6)	59.5(1)
P(4)–P(5)–P(6)	106.4(2)	P(1)–P(6)–P(2)	99.7(2)
P(1)–P(6)–P(5)	60.9(1)	P(2)–P(6)–P(5)	107.0(2)
P(1)–C(1)–C(2)	99.7(7)	P(1)–C(1)–C(5)	100.5(7)
P(1)–C(1)–C(6)	117.9(7)	P(2)–C(11)–C(12)	113.0(7)
P(2)–C(11)–C(15)	104.1(7)	P(2)–C(11)–C(16)	107.2(7)
P(3)–C(21)–C(22)	116.9(8)	P(3)–C(21)–C(25)	103.9(7)
P(3)–C(21)–C(26)	108.7(8)	P(4)–C(31)–C(32)	101.3(7)
P(4)–C(31)–C(35)	114.9(7)	P(4)–C(31)–C(36)	108.6(8)

Die Röntgenstrukturanalyse von **3** (siehe Abb. 4) bestätigt die anhand der spektroskopischen Daten getroffene Aussage, daß die Verbindung eine bisher unbekannte Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexaphosphan-Struktur besitzt. Das Phosphor-Gerüst besteht aus einem P<sub>4</sub>-Tetraeder, dessen eine Kante

durch eine [P(C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Einheit überbrückt ist. Dadurch wird am Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüst eine bei dieser Verbindungsklasse bisher nicht beobachtete *endo/endo*-Substitution erzwungen.

Zu Vergleichszwecken werden Polyphosphane mit Bicyclo[1.1.0]butan-Struktur herangezogen, die röntgenographisch untersucht worden sind, das Bis[bis(trimethylsilylamino)]bicyclo[1.1.0]tetraphosphan P<sub>4</sub>[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>18a)</sup> (**5**) und das Bis(2,4,6-tris-*tert*-butylphenyl)bicyclo[1.1.0]tetraphosphan P<sub>4</sub>Me<sub>2</sub><sup>\*18b,c)</sup> (**6**). Es fällt besonders auf, daß der Abstand zwischen den Brückenkopf-Phosphor-Atomen in **3** (219.6 pm) deutlich länger ist als derjenige in **5** (212.9 pm) und **6** (216.6 pm); Für die relativ kurze P–P-Bindung in **5** ist ein deutlicher Doppelbindungsanteil diskutiert worden<sup>19)</sup>. Im Cyclopolyphosphan **3** unterscheiden sich alle P–P-Bindungen innerhalb des Bicyclobutan-Gerüsts nur geringfügig. Wesentlich kürzer ist allerdings die P–P-Bindung in der P<sub>2</sub>-Brücke (216.4 pm). Die Verbrückung erzwingt einen Faltungswinkel der Phosphor-Dreiecksflächen in der Bicyclobutan-Einheit, der um etwa 20° größer ist als derjenige in **5** oder **6** (**3**: 115.5°; **5**: 95.2°; **6**: 95.5°). Zwangsläufig verlängert sich damit auch der transannulare P(2)–P(2a)-Abstand in **3** im Vergleich zu **5** und **6** (**3**: 321.8 pm; **5**: 281 pm; **6**: 289 pm). Wie im Cyclopolyphosphan **2** treten auch in **3** relativ lange Phosphor–Kohlenstoff(C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)-Bindungen auf (P–C = 191.7 pm).

Der Tricyclus **3** stellt einen in der Polyphosphan-Chemie bisher unbekannten Strukturtyp dar. Man kann die Struktur des Phosphor-Gerüsts einerseits als das Phosphor-Analogon des 3,4-Dihydrobenzvalens, andererseits als eine durch eine P<sub>2</sub>-Einheit überbrückte Phosphor-Verbindung mit Bicyclo[1.1.0]butan-Struktur und erzwungener *endo/endo*-Substitution beschreiben. Die wichtigsten Daten zur Kristallstruktur von **3** sind in den Tabellen 3, 4 und 6 zusammengefaßt.

#### Zur Ursache der Thermolabilität von **1** und **2**

Die Bildung des Bicyclohexaphosphans **2** aus dem Cyclotriphosphan **1** kann man sich formal so vorstellen, daß nach homolytischer Spaltung von zwei der drei Phos-

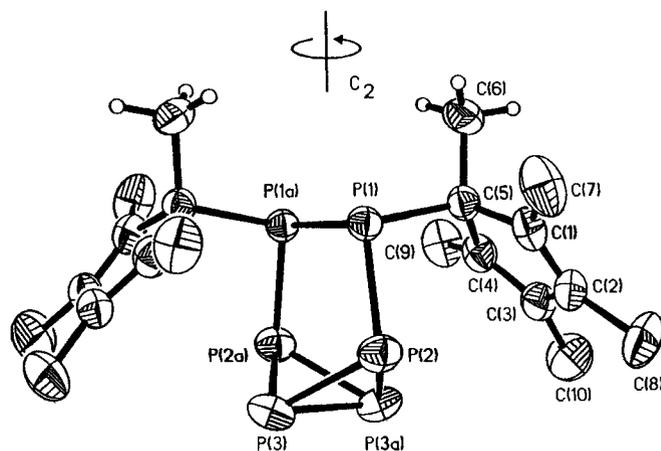
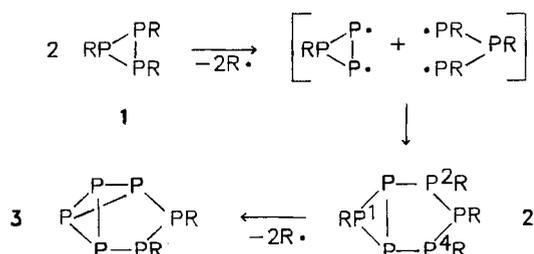


Abb. 4. Kristallstruktur von **3** (Symmetrieoperation:  $x, y, 1/2 - z$ )

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von 3

P(1)–P(2)	218.9(1)	P(2)–P(1)–P(1a)	103.6(1)
P(1)–C(5)	191.7(4)	C(5)–P(1)–P(1a)	104.4(1)
P(1)–P(1a)	216.4(2)	P(1)–P(2)–P(3)	107.3(1)
P(2)–P(3)	220.0(1)	P(1)–P(2)–P(3a)	103.8(1)
P(2)–P(3a)	219.5(1)	P(3)–P(2)–P(3a)	60.0(1)
P(3)–P(3a)	219.6(2)	P(2)–P(3)–P(2a)	94.2(1)
		P(2)–P(3)–P(3a)	59.9(1)
		P(2a)–P(3)–P(3a)	60.1(1)

phor–Kohlenstoff-Bindungen in **1** das verbleibende  $RP_3$ -Fragment sich mit einem durch P–P-Spaltung entstehenden  $RP-PR-PR$ -Fragment unter P–P-Verknüpfung verbindet [Gl. (3)]. Zur Bildung des Tricyclohexaphosphans **3** aus **2** ist notwendig, daß zwei Phosphor–Kohlenstoff-Bindungen [in Gl. (3) an  $P^1$  und  $P^{2/4}$ ] gespalten werden und die entstehenden Fragmente sich intramolekular durch P–P-Verknüpfung stabilisieren.



Voraussetzung für das Reaktionsverhalten von **1** und **2** sind vergleichsweise schwache Phosphor–Kohlenstoff-Bindungen in diesen Systemen. Für **2** werden diese durch die röntgenstrukturanalytisch nachgewiesenen langen P–C-Abstände zweifelsfrei belegt. Von **1** liegt bisher keine Röntgenstrukturanalyse vor. Rückschlüsse auf Struktur und Bindungsstärken können jedoch indirekt aus den  $^{31}P$ -NMR-Daten gezogen werden.

Untersuchungen von Hahn und Baudler<sup>20,21)</sup> haben gezeigt, daß bei Cyclotriphosphanen ein direkter Zusammenhang zwischen geometrischen Parametern und  $^{31}P$ -NMR-Daten besteht. Spin-Systeme vom  $A_2B$ - bis  $A_2X$ -Typ sprechen für eine *cis/cis/trans*-Anordnung der Liganden. Bei Cyclotriphosphanen<sup>21)</sup> mit kleinen Liganden (Methyl, Ethyl, Cyclohexyl, Isopropyl) wie auch bei Cyclomonocarbaphosphanen beobachtet man für die P-Atome mit *cis*-ständigen Liganden eine Hochfeldverschiebung, bei Anwesenheit sperriger Liganden (Phenyl, *tert*-Butyl) dagegen eine Tieffeld-Verschiebung im Vergleich zur Verschiebung der P-Atome mit *trans*-ständigen Liganden<sup>20)</sup>. Die Tieffeld-Verschiebung ist die Folge einer Umhybridisierung am Phosphor-Atom, die durch eine Aufweitung der exocyclischen P–P–C-Winkel verursacht wird. Im Cyclotriphosphan  $[P(tBu)_3]_3$  konnte eine Winkelaufweitung röntgenographisch belegt werden. Die geometrischen Verhältnisse in Cyclotriphosphanen wirken sich auch auf die  $^1J_{P(cis),P(trans)}$ -Kopplungskonstanten aus. Sterisch anspruchsvolle Liganden bewirken stärker negative  $^1J$ -Werte.

Verbindung **1** besitzt ähnliche  $^{31}P$ -NMR-Daten wie die von Baudler untersuchte *tert*-Butyl-substituierte Spezies<sup>22)</sup>. Die geometrischen Gegebenheiten sollten demnach vergleichbar sein. So ist anzunehmen, daß die Pentamethylcy-

cloptadienyl-Liganden an den Phosphor-Atomen mit *cis*-ständigen Liganden zu einer Vergrößerung der exocyclischen P–P–C-Bindungswinkel führen. Der damit einhergehende zunehmende s-Anteil in den Bindungsoberflächen der Phosphor-Atome erklärt zusammen mit einem intrinsischen „Pentamethylcyclopentadienyl-Effekt“<sup>23)</sup> die Schwächung der P–C-Bindungen. Darüberhinaus ist anzunehmen, daß auch die P–P-Bindung zwischen den Phosphor-Atomen mit *cis*-ständigen Liganden entsprechend geschwächt wird. Die beobachtete Thermolabilität von **1** wird somit verständlich.

### Fazit

Unsere Untersuchungen zeigen, daß Phosphor–Kohlenstoff-Bindungen in Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Polyphosphanen thermisch leicht gespalten werden können. Durch Thermolyse des Cyclotriphosphans **1** wird die Synthese von zwei neuen  $C_5Me_5$ -substituierten Polyphosphanen **2** und **3** ermöglicht, die in guten Ausbeuten und ohne Anwendung von aufwendigen Trennmethode isolierbar sind. Mit dem Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden besitzen die neuen Polyphosphane eine Funktionalität, die eine vielseitige präparative Anwendung verspricht<sup>8)</sup>.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Argon ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren für die Arbeit mit metallorganischen Reagenzien entsprechend vorbereitet. – NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur in  $C_6D_6$  als Lösungsmittel aufgenommen (Heterokern-Spektren Protonen-breitbandentkoppelt); chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungen in Hz. Geräte:  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR: Bruker AM 300,  $^1H$ -NMR: 300 MHz,  $^{13}C$ -NMR: 75 MHz,  $^{31}P$ -NMR: 121 MHz. – MS: Finnigan MAT 311A (70 eV, 300  $\mu A$  Emission). CI-MS: Finnigan GC-MS 1020 B (Direkteinlaß, CI-Quelle: Isobutan). – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Universität Bielefeld. – Röntgenstrukturanalyse: Syntex –  $P_2$ -Vierkreisdiffraktometer. Kristalldaten und Einzelheiten der Intensitätsmessung sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Die Elementarzellen-Dimensionen wurden bei 21 °C aus der Verfeinerung der Winkelpositionen von 15 Reflexen ( $15^\circ < 2\Theta < 25^\circ$ ) ermittelt. Lorentz- und Polarisationskorrekturen sind angewendet worden. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit Hilfe von Direkten Methoden (SHELXTL-Programmpaket<sup>24)</sup>). Nach der Ermittlung der Positionen der schweren Atome wurden die Positionen der restlichen Nichtwasserstoff-Atome durch aufeinanderfolgende Differenz-Fourier-Synthesen und „Kleinste-Quadrat-Verfeinerungen“ bestimmt. Die abschließenden Verfeinerungen konvergieren zu den in Tab. 4 angegebenen Werten. Während der letzten Verfeinerungszyklen variierte kein Parameter um mehr als 0.1  $\sigma$  ( $\sigma$  = Standardabweichung des Parameters). Die abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte keine signifikanten Maxima. Die Atomstreu Faktoren wurden Standardquellen<sup>25)</sup> entnommen. Anomale Dispersionskorrekturen wurden für alle Atome vorgenommen. Atomkoordinaten und Temperaturparameter finden sich in Tab. 5 und 6.

2,3,4,6-Tetrakis(pentamethylcyclopentadienyl)bicyclo[3.1.0]hexaphosphan (**2**): Eine Lösung von 3.40 g (6.82 mmol) **1** in 35 ml Benzol wird 20 h unter Rückfluß erwärmt. Man kondensiert von

Tab. 4. Daten zu den Kristallstrukturen von **2** und **3**<sup>26,27)</sup>

	2 · C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	3
Summenformel	P <sub>6</sub> C <sub>46</sub> H <sub>74</sub>	P <sub>6</sub> C <sub>20</sub> H <sub>30</sub>
Molmasse	812.94	456.30
Kristalldimensionen [mm]	0.4 × 0.35 × 0.35	0.75 × 0.45 × 0.4
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	C2/c
a [pm]	1548.4(4)	1106.6(5)
b [pm]	1847.5(4)	1310.9(5)
c [pm]	1717.7(3)	1687.6(8)
β [°]	95.08(2)	106.41(3)
V [pm <sup>3</sup> ]	4894.3	2348.5
Z	4	4
ρ <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.10	1.30
μ (Mo-K <sub>α</sub> ) [cm <sup>-1</sup> ]	2.42	4.53
F(000) [Elektronen]	1760	960
Strahlung (λ = 71.069 pm, Graphit-Monochromator)		Mo-K <sub>α</sub>
Art der Messung		ω-Scan
Meßbereich (2θ) [°]	4–48	4–56
Reflexmessung		1° in ω symmetrisch um K <sub>α1,2</sub> -Maximum
Meßgeschwindigkeit [° min <sup>-1</sup> ]	3.5–29.3	2.9–29.3
Meßzeitverhältnis		
Untergrund/Reflexe	0.6	0.6
Referenzreflexe		3 Reflexe alle 100 Reflexe
Zahl der gemessenen Reflexe	7633	2907
Zahl der unabhängigen beobachteten Reflexe		
[F <sub>o</sub> > 3.92 · σ(F <sub>o</sub> )]	3218	1943
Zahl der Variablen	439	121
R/R <sub>w</sub> <sup>a)</sup>	0.109/0.094	0.052/0.059
g <sup>b)</sup>	0.0002	0.0002

<sup>a)</sup>  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}$ . – <sup>b)</sup>  $1/w = \sigma(F) + gF^2$ .

der Reaktionslösung das Lösungsmittel im Vakuum ab und versetzt das verbleibende orangefarbene Öl (3.50 g) mit der doppelten Menge *n*-Hexan. Sofort oder nach kurzer Zeit erstarrt das Öl zu einem gelben Kristallbrei. Überschüssige Flüssigkeit wird mit einer Spritze entfernt [in der überstehenden Flüssigkeit läßt sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nachweisen]. Man kristallisiert aus 15 ml heißem *n*-Hexan um; dabei wird in der Wärme von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Bei –20°C scheidet sich das Hexan-Addukt von **2** ab; Ausb. 2.05 g (66%) gelbe Nadeln, Schmp. 99°C (Zers., unkor.). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.9–2.2 (komplexe Multipletts, C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub> und *n*-Hexan). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 14.3, 23.0 und 31.9 (jeweils s, *n*-Hexan), 11.0, 11.1, 11.2, 11.4, 11.6, 12.3, 12.9, 13.1, 19.8, 20.0, 22.5 (CH<sub>3</sub>), 57–60 (Allyl-C), 134.8, 135.5, 136.0, 136.4, 139.7, 141.0, 141.6, 141.7 (Vinyl-C). – <sup>31</sup>P-NMR (zur Numerierung der Phosphor-Atome siehe Abb. 3): δ = 78 (P<sub>4</sub>, P<sub>2</sub>), 60 (P<sub>3</sub>), –121 (P<sub>5</sub>, P<sub>6</sub>) und –129 (P<sub>1</sub>). Beträge der Kopplungen nach Berechnung mit einem Computerprogramm<sup>15)</sup> (AA'XX'QM-Spinsystem): J<sub>P<sub>5</sub>,P<sub>6</sub></sub> = 205 Hz, J<sub>P<sub>2</sub>,P<sub>6</sub></sub> = J<sub>P<sub>4</sub>,P<sub>5</sub></sub> = 267 Hz, J<sub>P<sub>4</sub>,P<sub>6</sub></sub> = J<sub>P<sub>2</sub>,P<sub>5</sub></sub> = 15 Hz, J<sub>P<sub>3</sub>,P<sub>6</sub></sub> = J<sub>P<sub>3</sub>,P<sub>5</sub></sub> = 6 Hz, J<sub>P<sub>1</sub>,P<sub>5</sub></sub> = J<sub>P<sub>1</sub>,P<sub>6</sub></sub> = 179 Hz, J<sub>P<sub>2</sub>,P<sub>4</sub></sub> = 23 Hz, J<sub>P<sub>2</sub>,P<sub>3</sub></sub> = J<sub>P<sub>3</sub>,P<sub>4</sub></sub> = 284 Hz, J<sub>P<sub>1</sub>,P<sub>2</sub></sub> = J<sub>P<sub>1</sub>,P<sub>4</sub></sub> = 182 Hz, J<sub>P<sub>1</sub>,P<sub>3</sub></sub> = 4 Hz. – MS (70 eV): m/z (%) = 591 (18) [P<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 456 (2) [P<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 363 (4) [P<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 321 (34) [P<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 135 (100) [C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub><sup>+</sup>].

P<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (812.94) Ber. C 67.96 H 9.18  
Gef. C 68.36 H 8.85

3,4-Bis(pentamethylcyclopentadienyl)tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexaphosphan (**3**): Man löst 950 mg (1.17 mmol) **2** · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> in 10 ml Xylol-Isomerenmischung und erwärmt die Lösung 45 min unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand (900 mg orangefarbenes Öl) in 10 ml heißem *n*-Hexan aufgenom-

Tab. 5. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturparameter<sup>a)</sup> (× 10<sup>-1</sup>) [pm<sup>2</sup>] von **2** · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
P(1)	1245(2)	3678(2)	6241(2)	46(1)
P(2)	2218(2)	5004(2)	7358(2)	45(1)
P(3)	3474(2)	4426(2)	7607(2)	43(1)
P(4)	3207(2)	3345(2)	7045(2)	45(1)
P(5)	1847(2)	3104(2)	7294(2)	47(1)
P(6)	1204(2)	4156(2)	7409(2)	51(1)
C(1)	140(7)	3217(6)	6036(6)	53(5)
C(2)	373(8)	2650(6)	5435(6)	61(5)
C(3)	106(9)	2904(8)	4718(8)	87(7)
C(4)	-367(8)	3620(7)	4794(8)	82(6)
C(5)	-354(7)	3801(6)	5581(7)	62(5)
C(6)	-306(8)	2913(7)	6745(7)	69(6)
C(7)	845(9)	1945(7)	5656(8)	90(7)
C(8)	238(10)	2550(10)	3920(8)	134(9)
C(9)	-759(11)	4040(10)	4050(11)	167(10)
C(10)	-806(10)	4412(7)	5918(11)	129(9)
C(11)	2107(7)	5476(6)	8364(6)	45(5)
C(12)	2407(7)	4996(7)	9065(6)	48(5)
C(13)	3170(7)	5287(6)	9399(6)	47(5)
C(14)	3403(7)	5937(6)	8981(6)	48(5)
C(15)	2766(7)	6085(6)	8387(6)	48(5)
C(16)	1164(8)	5751(7)	8356(7)	67(6)
C(17)	1914(8)	4327(6)	9327(7)	70(6)
C(18)	3699(8)	4975(7)	10113(7)	71(6)
C(19)	4196(8)	6398(8)	9198(8)	86(6)
C(20)	2684(9)	6749(6)	7854(7)	71(6)
C(21)	4193(7)	4842(6)	6861(6)	49(5)
C(22)	4012(8)	4609(6)	6023(6)	52(5)
C(23)	4666(8)	4224(6)	5802(6)	51(5)
C(24)	5328(8)	4149(6)	6446(7)	58(5)
C(25)	5091(7)	4495(6)	7070(7)	54(5)
C(26)	4198(9)	5692(6)	6963(7)	70(6)
C(27)	3176(8)	4845(7)	5529(7)	76(6)
C(28)	4747(9)	3898(7)	4989(8)	83(7)
C(29)	6185(9)	3723(8)	6401(8)	94(7)
C(30)	5583(8)	4648(7)	7871(7)	79(6)
C(31)	3758(7)	2641(6)	7766(6)	51(5)
C(32)	3311(7)	1917(6)	7464(8)	59(5)
C(33)	2855(8)	1661(7)	8053(7)	71(6)
C(34)	2983(8)	2144(6)	8741(7)	62(5)
C(35)	3512(7)	2690(6)	8606(7)	55(5)
C(36)	4765(7)	2669(7)	7698(8)	76(6)
C(37)	3401(9)	1641(7)	6637(8)	79(6)
C(38)	2296(10)	975(7)	8021(10)	111(8)
C(39)	2569(9)	1995(8)	9519(8)	91(7)
C(40)	3929(9)	3247(7)	9173(7)	75(6)
CH(1)	971(16)	5250(14)	1249(15)	227(11)
CH(2)	1700(18)	5778(15)	1484(17)	281(14)
CH(3)	1695(18)	6297(15)	799(17)	263(14)
CH(4)	2461(18)	6753(16)	1125(16)	271(14)
CH(5)	2182(18)	7234(15)	432(17)	284(15)
CH(6)	2868(16)	7818(14)	424(14)	230(11)

CH = C(Hexan)

<sup>a)</sup> Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors.

men. Man filtriert von Ungelöstem ab und läßt bei –20°C kristallisieren; Ausb. 210 mg (39%) (hellgelbe Kristalle), Schmp. 180°C (Zers., unkor.). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.9–2.1 (komplexe Multipletts, C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 10.9, 11.3, 11.7, 13.6, 21.7 (CH<sub>3</sub>), 56.2–58.4 (Allyl-C), 136.8, 137.7, 139.5, 140.2 (Vinyl-C). – <sup>31</sup>P-NMR (zur Numerierung der Phosphor-Atome siehe Abb. 4): δ = 105 (P<sub>2</sub>, P<sub>2A</sub>) 70 (P<sub>1</sub>, P<sub>1A</sub>), –237 (P<sub>3</sub>, P<sub>3A</sub>) (rel. Intensitäten 1:1:1). Beträge der Kopplungskonstanten nach Berechnung mit einem Computerprogramm<sup>15)</sup> (AA'BB'X<sub>2</sub>-Spinsystem): J<sub>P<sub>2</sub>,P<sub>3</sub></sub> = J<sub>P<sub>2A</sub>,P<sub>3</sub></sub> = 217 Hz, J<sub>P<sub>1</sub>,P<sub>3</sub></sub> = J<sub>P<sub>1A</sub>,P<sub>3</sub></sub> = 1 Hz, J<sub>P<sub>1</sub>,P<sub>2</sub></sub> = J<sub>P<sub>1A</sub>,P<sub>2A</sub></sub> = 387 Hz, J<sub>P<sub>1</sub>,P<sub>2A</sub></sub> = J<sub>P<sub>1A</sub>,P<sub>2</sub></sub> = 8 Hz, J<sub>P<sub>2</sub>,P<sub>2A</sub></sub> = 56 Hz, J<sub>P<sub>1</sub>,P<sub>1A</sub></sub> =

Tab. 6. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturparameter<sup>a)</sup> ( $\times 10^{-1}$ ) [ $pm^2$ ] von **3**

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
P(1)	479(1)	2173(1)	3155(1)	34(1)
P(2)	872(1)	3789(1)	3442(1)	44(1)
P(3)	844(1)	4564(1)	2281(1)	51(1)
C(1)	-231(3)	2262(3)	4546(2)	44(1)
C(2)	-898(4)	3038(3)	4714(2)	49(1)
C(3)	-1985(4)	3215(3)	4017(2)	50(1)
C(4)	-1984(3)	2562(3)	3395(2)	41(1)
C(5)	-825(3)	1911(2)	3671(2)	35(1)
C(6)	-1090(4)	767(3)	3580(3)	53(1)
C(7)	931(4)	1772(4)	5086(2)	66(2)
C(8)	-607(6)	3645(4)	5502(3)	86(2)
C(9)	-2995(3)	2424(3)	2606(2)	59(1)
C(10)	-2978(5)	4012(4)	4008(4)	85(2)

<sup>a)</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

386 Hz. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 456 (9) [ $P_6(C_5Me_5)_2^+$ ], 321 (44) [ $P_6(C_5Me_5)^+$ ], 135 (100) [ $C_5Me_5^+$ ].

$P_6(C_5Me_5)_2$  (456.3) Ber. C 52.65 H 6.63 Gef. C 51.05 H 7.06

CAS-Registry-Nummern

1: 99222-13-6 / 2: 129705-26-6 / 2 ·  $C_6H_{14}$ : 129783-58-0 / 3: 120295-56-9

<sup>1)</sup> P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.* **6** (1987) 123.

<sup>2)</sup> P. Jutzi, U. Meyer, *Angew. Chem.* **98** (1986) 894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 919.

<sup>3)</sup> P. Jutzi, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **326** (1987) C6.

<sup>4)</sup> P. Jutzi, U. Meyer, *Phosphorus Sulfur* **40** (1988) 275.

<sup>5)</sup> P. Jutzi, U. Meyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 559.

<sup>6)</sup> P. Jutzi, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **333** (1987) C18.

<sup>7)</sup> P. Jutzi, T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.* **287** (1985) C5.

<sup>8)</sup> P. Jutzi, R. Kroos, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1399.

<sup>9)</sup> M. Baudler, J. Hahn, E. Clef, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 438.

<sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> M. Baudler, Y. Aktaly, V. Arndt, K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1005; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 1002. — <sup>10b)</sup> M. Baudler, V. Arndt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 275. — <sup>10c)</sup> M. Baudler, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 345.

<sup>11)</sup> Die Darstellung von **1** wurde in Lit.<sup>7)</sup> bereits kurz beschrieben. Verbesserte Methode: man gibt zu einer Lösung von 55.0 g (169 mmol)  $C_5Me_5PBr_2$  in 600 ml THF unter Rühren 4.10 g (0.169 mmol) Magnesium-Späne. Die Reaktionsmischung erwärmt sich binnen 10 min zum Sieden und färbt sich dabei goldgelb. Man rührt noch ca. 12 h und bringt dann eventuell ausgefallenes  $MgBr_2$  durch Erwärmen wieder in Lösung. Das Magnesiumbromid wird durch Zugabe von 1,4-Dioxan gefällt und abfiltriert. Man engt das Filtrat bis zur Trockene ein und kristallisiert den Feststoff aus Toluol um; Ausb. 20.5 g (73%) **1**.

<sup>12)</sup> Auch eine Thermolyse von **1** in Xylol führt zu **3**.

<sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> M. Baudler, Y. Aktaly, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 967. — <sup>13b)</sup> K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Z. Kristallogr.* **160** (1982) 285.

<sup>14)</sup> J. Hahn in *Methods in Stereochemical Analysis*, S. 331 ff., VCH Publishers, Deerfield Beach, 1987.

<sup>15)</sup> Die NMR-Simulationen wurden mit dem Computerprogramm PANIC, Vers. 840419.0, der Firma Bruker durchgeführt.

<sup>16)</sup> <sup>16a)</sup> E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* **94** (1982) 553. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 544. — <sup>16b)</sup> R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1056. — <sup>16c)</sup> E. Fluck, R. Riedel, H.-D. Hausen, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **551** (1987) 85. — <sup>16d)</sup> Siehe Lit.<sup>7)</sup>. — <sup>16e)</sup> Siehe Lit.<sup>6)</sup>.

<sup>17)</sup> Die Torsionswinkel im Phosphor-Fünfring betragen:  $P_6(C_5Me_5)_4$ : P3–P2–P6–P5: 18.2°, P6–P2–P3–P4: 34.9°, P2–P3–P4–P5: 38.4°, P3–P4–P5–P6: 27.7°, P4–P5–P6–P2: 6.0°.  $P_6(tBu)_4$ : (in der gleichen Reihenfolge) 8.9°, 16.2°, 17.4°, 11.8° und 1.8°.

<sup>18)</sup> D. Gudat, E. Niecke, B. Krebs, M. Dartmann, *Chimia* **39** (1985) 277.

<sup>19)</sup> W. W. Schoeller, C. Lerch, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2992.

<sup>20)</sup> J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 797.

<sup>21)</sup> M. Baudler, E. Tolls, E. Clef, B. Kloth, D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **435** (1977) 21.

<sup>22)</sup>  $[P(tBu)]_3$ :  $\delta = -71$  (2P),  $-110$  (1P) [ $^1J_{P,P} = -201$  Hz];  $(PC_5Me_5)_3$ :  $\delta = -89$  (2P),  $-125$  (1P) [ $^1J_{P,P} = -213$  Hz].

<sup>23)</sup> P. Jutzi, *Comments on Inorg. Chem.* **6** (1987) 565.

<sup>24)</sup> Nicolet XRD Corp., *SHELXTL*, Revision 5.1, Dezember 1985.

<sup>25)</sup> International Tables for X-ray Crystallography, Bd. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.

<sup>26)</sup> **3** wurde zuerst [P. Jutzi, R. Kroos, A. Müller, M. Penk, *Angew. Chem.* **101** (1989) 628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 600] mit Gitterkonstanten verfeinert, die aus drei symmetrieunabhängigen Reflexen errechnet wurden, wobei die Achslängen gegenüber den hier angegebenen um etwa 0.2% kleiner waren.

<sup>27)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturen von **2** und **3** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-54453 und CSD-53719, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[189/90]