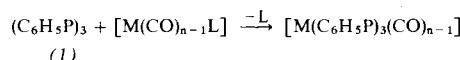


## Triphenyl-cyclotriphosphoran als neuer Ligand in Übergangsmetall-Komplexen<sup>[\*\*]</sup>

Von Marianne Baudler und Manfred Bock<sup>[\*]</sup>

Nach der Synthese von Triphenyl-cyclotriphosphoran (1)<sup>[1]</sup>, dem ersten gesicherten<sup>[2]</sup> P<sub>3</sub>H<sub>3</sub>-Derivat<sup>[3]</sup>, ist es uns nun auch gelungen, diesen neutralen<sup>[4]</sup> Phosphor-Dreiring als Ligand in Übergangsmetall-Komplexe einzubauen.

(η-Triphenylcyclotriphosphoran)tetracarbonyleisen(0) (2) und -tricarbonylnickel(0) (3) entstehen bei der Reaktion von (1) mit Tetracarbonyleisen-Tetrahydrofuran (4)<sup>[5]</sup> bzw. Tetracarbonylnickel (5).



Der goldrote monomere Komplex (2) ist in Schwefelkohlenstoff, Tetrahydrofuran sowie Benzol gut löslich. Beim Erwärmen wird oberhalb 60°C schon vor der Verflüssigung ( $\approx 110^\circ C$ ) Kohlenmonoxid abgespalten. Bei  $-20^\circ C$  beobachtet man schon nach wenigen Tagen eine Umwandlung in Produkte größerer relativer Molekülmasse und geringerer Löslichkeit.

Der zitronengelbe Komplex (3) ist wegen seiner Instabilität, vor allem in verdünnter Lösung unter verminderter Druck und gegenüber Ni(CO)<sub>4</sub>, nicht völlig rein erhältlich. Er zersetzt sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden unter Graufärbung; noch schnellere Umwandlung unter Braun- bzw. Schwarzfärbung bewirken Lösen oder Erwärmen, wobei oberhalb 60°C CO abgespalten wird.

Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von (2) und (3) ermöglichen eine eindeutige Aussage über die Symmetrie und Bindung des Phosphor-Dreiring-Liganden. Sie zeigen jeweils ein scharfes Singulett bei  $\delta = +4.8$  bzw.  $+15.8$  ppm (Benzol,  $25^\circ C$ , 85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.)<sup>[6]</sup>, das auch bei tiefer Temperatur (Tetrahydrofuran,  $-70^\circ C$ ) keine Aufspaltung oder Verbreiterung erfährt. Die Komplexe sind demnach diamagnetisch, und es liegt Äquivalenz der drei Phosphoratome vor. (1) muß daher über die Fläche des P<sub>3</sub>-Rings als Trihapto-Ligand<sup>[7]</sup> gebunden sein und als Donor für ein Elektronenpaar fungieren. Aus der Verschiebung des <sup>31</sup>P-NMR-Signals von (2) und (3) zu etwas höherem Feld gegenüber freiem (1) ( $\delta = +3.4$  ppm<sup>[11]</sup>) ist erkennbar, daß die Komplexbildung mit einer schwachen zusätzlichen Abschirmung des Phosphors einhergeht, was als Indiz für ein merkliches Acceptorvermögen dieses Liganden zur Delokalisierung von Elektronen des Übergangsmetalls anzusehen ist<sup>[8]</sup>.

Die Bindung in (2) und (3) läßt sich qualitativ erklären durch 1. die Überlappung eines freien Metall-Orbitals geeigneter Symmetrie mit dem doppelt besetzten, durch Kombination von drei P-Atomorbitalen gebildeten energieärmsten P<sub>3</sub>-Ring-Molekülorbital (C<sub>3v</sub>-Symmetrie), das bevorzugt oberhalb der

[\*] Prof. Dr. M. Baudler und Dr. M. Bock  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

[\*\*] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 58. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 57. Mitteilung: M. Baudler u. A. Zarkadas, Chem. Ber. 106, 3970 (1973).

Ringebene lokalisiert ist, und 2. die Rückbindung aus einem besetzten Metall-Orbital in das entsprechende antibindende leere P<sub>3</sub>-Ring-Molekülorbital. Inwieweit d-Hybrid-Anteile bei den P-AOs und damit den P<sub>3</sub>-Ring-MOs eine Rolle spielen, bedarf weiterer Untersuchung.

Die IR-Spektren von (2) und (3) bestätigen mit dem für (1) charakteristischen Habitus im Ringschwingungsbereich 540–390 cm<sup>-1</sup> die intakte cyclische Struktur des Phosphoran-Liganden. Im Gebiet der vCO-Schwingungen beobachtet man an (2) vier deutlich getrennte, nahezu gleichstarke Banden (2043, 2012, 1975, 1940 cm<sup>-1</sup>), die bei Annahme trigonal-bipyramidaler Struktur auf eine äquatoriale Position des Dreiring-Liganden (C<sub>2v</sub>-Symmetrie) schließen lassen. Bei (3) sind zwei intensive CO-Banden (2070, 1999 cm<sup>-1</sup>) vorhanden (C<sub>3v</sub>-Symmetrie), die mit denen des Monophosphoran-Komplexes [Ni(CO)<sub>3</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] weitgehend übereinstimmen<sup>[9]</sup>.

In den Massenspektren treten wegen der geringen thermischen Stabilität der neuen Komplexe weder die Molekül-Ionen noch durch sukzessive CO-Abspaltung gebildete Fragment-Ionen auf; bei (2) ist im Bereich höherer Massenzahlen nur das Ion (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P)<sub>3</sub><sup>+</sup> mit merklicher Intensität beobachtbar.

### (η-Triphenylcyclotriphosphoran)tetracarbonyleisen(0) (2)

2.0 g (6.17 mmol) (1) in 50 ml THF werden unter Luftausschluß mit der 5fachen stöchiometrischen Menge (4) in 150 ml THF [aus 6.05 g (30.88 mmol) Fe(CO)<sub>5</sub>] unter Rühren 12 h am Rückfluß erhitzt (Farbumschlag von violettblau nach rotbraun). Nach Einengen auf 50 ml wird nochmals die gleiche Menge einer frisch bereiteten Lösung von (4) in THF zugegeben und 12 h weiter erhitzt. Das bei vollständigem Abziehen des Solvens im Vakuum erhältliche rote Rohprodukt wird in 50 ml Benzol gelöst und chromatographiert (Silicagel, 0.05–0.2 mm), wobei eine mit Benzol nicht eluierbare, unbekannte braune Substanz ( $\approx 10\%$ ) zurückbleibt. Aus dem Eluat läßt sich durch Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum (2) als goldrot schimmernder, schaumig erstarrter Feststoff isolieren; Ausbeute 2.3 g (76%). Mol.-Gew. osmotisch in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ( $45^\circ C$ ): 490.

### (η-Triphenylcyclotriphosphoran)tricarbonylnickel(0) (3)

Der Suspension von 1.0 g (3.09 mmol) (1) in 10 ml n-Pentan werden bei Raumtemperatur 0.53 g (3.10 mmol) (5) aus einer Einwegspritze zugesetzt. Die CO-Entwicklung ist nach etwa 1 h beendet. Um eine Umwandlung von (1) in Pentaphenylcyclopentaphosphoran zu vermeiden, wird erst gegen Ende der Umsetzung und während der Nachreaktion (0.5 h) gerührt. Nach Filtration vom Unlöslichen ( $\approx 100$  mg) und raschem Abziehen des Solvens im Vakuum verbleibt ein leuchtend zitronengelbes, schaumig erstarrtes Produkt, das nach <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum und Elementaranalyse zu 90 % aus (3) besteht; Ausbeute 1.3 g (90%). Wegen der Zersetzung in verdünnter Lösung ergibt die osmotische Molekulargewichtsbestimmung keine reproduzierbaren Werte, weist aber auf eine monomere Struktur von (3) hin.

Eingegangen am 1. Oktober 1973 [Z 954]

[1] M. Baudler u. M. Bock, Z. Anorg. Allg. Chem. 395, 37 (1973); M. Baudler u. P. K. Medda, ibid., im Druck.

[2] A. H. Cowley, T. A. Furtsch u. D. S. Dierdorf, Chem. Commun. 1970, 523; P. S. Elmes, M. E. Redwood u. B. O. West, ibid. 1970, 1120.

[3] M. Baudler, H. Staendeke, M. Borgardt u. H. Strabel, Naturwissenschaften 52, 345 (1965); M. Baudler, H. Staendeke, M. Borgardt, H. Strabel u. J. Dobbers, ibid. 53, 106 (1966); M. Baudler, H. Staendeke u. M. Kemper, Z. Anorg. Allg. Chem. 388, 125 (1972).

- [4] Die in [8] erwähnten Verbindungen  $K_2[M(CO)_{n-1}(PC_6H_5)_3] \cdot THF$  ( $M = Fe, Ni$ ) mit dem anionischen Dreiring-Liganden  $[(PC_6H_5)_3]^2-$  erwiesen sich als komplexe Substanzgemische, in denen keine Spezies mit intaktem  $P_3$ -Ringgerüst vorliegen (M. Baudler u. M. Bock, Z. Naturforsch., im Druck).
- [5] W. Strohmeier, Angew. Chem. 76, 873 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 730 (1964).
- [6] Im Spektrum von (3) sind außerdem noch einige schwache Signale vorhanden, die auf Nebenprodukte zurückzuführen sind; eine nähere Zuordnung bedarf weiterer Untersuchungen.
- [7] F. A. Cotton, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6230 (1968).
- [8] Vgl. auch die bevorzugte Bildung des cyclischen Dianions  $[(C_6H_4P)_3]^{2-}$ : K. Issleib u. E. Fluck, Angew. Chem. 78, 597 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 587 (1966).
- [9] L. S. Meriwether u. M. L. Fiene, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4200 (1959); M. Bigorgne, Bull. Soc. Chim. Fr. 1960, 1986.

## Röntgen-Strukturanalyse des Tripeldeckersandwich-Komplexes

### Tris( $\eta$ -cyclopentadienyl)dinickel-tetrafluoroborat

Von Erich Dubler, Marcus Textor, Hans-Rudolf Oswald und Albrecht Salzer<sup>[\*]</sup>

Wir haben eine Röntgen-Strukturanalyse des kürzlich von Werner und Salzer<sup>[1, 2]</sup> synthetisierten Komplexes  $[Ni_2(C_5H_5)_3]BF_4$  durchgeführt, um den aus chemischen Eigenschaften und NMR-Spektren hergeleiteten Vorschlag einer „Tripeldeckersandwich“-Struktur zu sichern.

Die aus Propionsäureanhydrid erhaltenen Einkristalle sind orthorhombisch: Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ;  $a = 17.019(2)$ ,  $b = 11.454(2)$ ,  $c = 8.074(1)$  Å;  $d_{exp} = 1.66$ ,  $d_{ber} = 1.69$  gcm<sup>-3</sup>;  $Z = 4$ . Auf einem Picker-FACS-1-Diffraktometer wurden mit Mo $K\alpha$ -Strahlung 1216 unabhängige Reflexe (180 nicht beobachtet,  $I \leq 3\sigma_I$ ;  $2\theta \leq 45^\circ$ ;  $\theta/2\theta$ -Abtastung) gemessen.

Die Lage der Ni-Atome konnte aus Patterson-Synthesen bestimmt werden. In mehreren aufeinanderfolgenden Zyklen von Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerungen und Differenz-Fourier-Synthesen wurden die Positionen für die C-, B- sowie F-Atome gefunden. Dabei zeigte sich, daß die Lage der C-Atome in den drei kristallographisch verschiedenen Cyclopentadienyl-Liganden („cp-Ringe“) durch die Annahme einer fixierten Geometrie der Ringe – vor allem bezüglich Verdrehungen in der Ringebene – nur unvollständig beschrieben werden kann. Dies dürfte weniger eine Folge echter thermischer

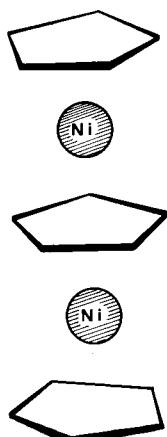


Abb. 1. Struktur des Tris( $\eta$ -cyclopentadienyl)dinickel-Kations,  $[Ni_2(C_5H_5)_3]^+$ .

[\*] Prof. Dr. H. R. Oswald, Dr. E. Dubler, Dr. M. Textor und cand. chem. A. Salzer  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

Schwingungen sein, sondern weist vielmehr auf charakteristische Unordnungserscheinungen in den Kristallen hin. Die Verfeinerung konvergierte bei einem R-Wert von 6.3 %.

Abbildung 1 gibt die Struktur des Komplexbogens  $[Ni_2(cp)_3]^+$  wieder. Sie stimmt im wesentlichen mit dem Strukturvorschlag eines Tripeldeckersandwiches<sup>[1]</sup> überein. Die cp-Ringatome sind dabei ohne Berücksichtigung der beobachteten Unordnung bezüglich Verdrehung in der Ringebene idealisiert dargestellt (wahrscheinlichste Positionen aus Differenz-Fourier-Synthesen).

Die Mittelwerte der Abstände zwischen Ni und den C-Atomen der beiden endständigen cp-Ringe betragen 2.09 und 2.08 Å, während für die mittleren Ni-C-Abstände zum brückenbildenden cp-Ring 2.13 und 2.16 Å gefunden wurde; für die Abstände Ni-Ringmitte ergeben sich folgende Werte: äußere cp-Ringe 1.745 bzw. 1.711 Å, innerer cp-Ring 1.771 bzw. 1.805 Å.

Die Tatsache, daß die Metall-C-Abstände zu den beiden endständigen cp-Ringen kürzer sind als zum brückenbildenden cp-Ring, ist in guter Übereinstimmung mit dem aus Substitutionsreaktionen des  $[Ni_2(cp)_3]^+$ -Ions mit Lewis-Basen<sup>[3]</sup> gewonnenen Bild.

Eingegangen am 3. Oktober,  
in veränderter Form am 12. Oktober 1973 [Z 956]

[1] H. Werner u. A. Salzer, Synth. Inorg. Metal-org. Chem. 2, 239 (1972).

[2] A. Salzer u. H. Werner, Angew. Chem. 84, 949 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 930 (1972).

[3] A. Salzer u. H. Werner, Synth. Inorg. Metal-org. Chem. 2, 249 (1972).

## Oxidative Decarbonylierung von Octaäthyl- $\alpha$ -hydroxy-porphinatozink(II)<sup>[\*\*]</sup>

Von Siegmund Besecke und Jürgen-Hinrich Fuhrhop<sup>[\*]</sup>

Porphyrin-Metallverbindungen werden in vitro von Wasserstoffperoxid<sup>[1]</sup> oder molekularem Sauerstoff<sup>[2]</sup> zu Hydroxyverbindungen [z. B. (1b)] oxidiert, welche auch als Primärprodukte des biologischen Abbaus von Häm zu Biliverdin nachgewiesen wurden<sup>[3]</sup>. Über die weitere Reaktion von  $\alpha$ -Hydroxyhäm mit molekularem Sauerstoff zu Biliverdin ist nur bekannt, daß in biologischen Systemen das  $\alpha$ -Methinkohlenstoffatom des Porphyrins als Kohlenmonoxid abgespalten wird<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über eine neuartige Photoreaktion, durch die Octaäthyl- $\alpha$ -hydroxyporphinatozink(II) (1b) unter Verlust eines Moleküls Kohlenmonoxid in eine Verbindung mit Biliverdin-Gerüst umgewandelt wird.

Bestrahlt man (1b) in Benzol/Methylenchlorid in Gegenwart von Luft mit sichtbarem Licht, so wird zunächst ein  $\pi$ -Radikal (2b), (3b) gebildet<sup>[5]</sup>, das sich in ein Produkt ohne intensive Soret-Bande [Elektronenspektrum: 662 nm (32000), 394 (27000)] mit ausgeprägtem diamagnetischem Ringstrom [NMR: Methin-H:  $\delta = 9.18$  (2 H), 9.27 (1 H)] umwandelt. Diese Befunde, die Molekül-Massenlinie bei  $m/e = 600$  und die Abwesenheit einer Carbonylabsorption im IR-Spektrum weisen auf ein Porphyrin (6b), in dem eine Methingruppe durch ein Sauerstoffatom ersetzt wurde, dessen ungepaarte Elektronen

[\*] Dipl.-Chem. S. Besecke und Doz. Dr. J.-H. Fuhrhop  
Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH  
3301 Stöckheim,  
und Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig  
3300 Braunschweig, Schleinitzstraße

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