

## Phosphiniden-Komplexe als $\pi$ -Liganden<sup>[\*\*]</sup>

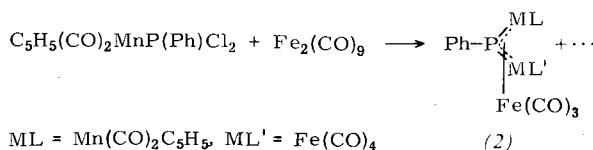
Von Gottfried Huttner, Gerhard Mohr und Albin Frank<sup>[\*]</sup>

Phenylphosphiniden, Ph—P, kann als brückenbildender Ligand in zweikernigen Übergangsmetallkomplexen vom Typ (1) stabilisiert werden<sup>[1]</sup>.



In solchen Verbindungen wird die Oktettlücke am Phosphor durch Rückbindung aus besetzten Metall-d-Orbitalen aufgefüllt. Die trigonal-planare Koordination des Phosphors und die Eigenschaften der Phosphiniden-Komplexe (1) legen zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in der M—P—M-Gruppierung das Modell eines Drei-Zentren-4 $\pi$ -Elektronensystems nahe<sup>[1, 2]</sup>.

Wir haben nun einen weiteren Hinweis auf die Richtigkeit dieser Modellvorstellung gefunden: Beim Versuch, den Dichlorophosphan-Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}(\text{Ph})\text{Cl}_2$  mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  zu enthalogenieren, beobachteten wir die Bildung einer Verbindung des neuartigen Typs (2).



Der als Primärprodukt der Enthalogenierung erwartete zweikernige Phosphiniden-Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn} \cdots \text{P}(\text{Ph}) \cdots \text{Fe}(\text{CO})_4$  konnte nicht gefaßt werden; statt dessen entsteht der „dreikernige“ Komplex (2), in dem das Drei-Zentren-4 $\pi$ -System Mn—P—Fe als  $\pi$ -Ligand an eine  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe koordiniert ist (Abb. 1)<sup>[3]</sup>.

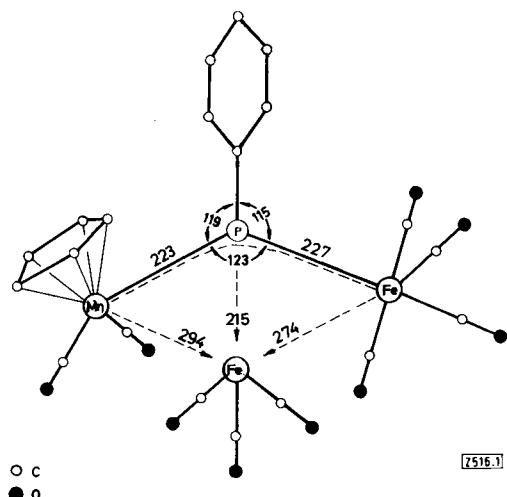


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (2); Abstände [pm] und Winkel [ $^{\circ}$ ].

Daß es sich bei (2) nicht um einen Phosphido-Cluster mit tetraedrisch koordiniertem Phosphor handelt<sup>[4]</sup>, zeigt die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup>: Das Manganatom befindet sich

[\*] Doz. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. G. Mohr und Dipl.-Chem. A. Frank  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

mit dem Phosphoratom, dem Phenylkohlenstoffatom und dem Eisenatom der  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe in einer Ebene (maximale Abweichung: 17 pm). Die Koordination des Phosphoratoms in (2) entspricht somit der trigonal-planaren Umgebung, die für das Phosphoratom in zweikernigen Phosphiniden-Komplexen (1) beobachtet wird. Die Metall-Metall-Bindungen in (2) sind vergleichsweise lang<sup>[6]</sup> und spiegeln die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse dieses Komplexes wider, in dem das Manganatom und das Eisenatom der  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe als terminale Atome eines Drei-Zentren-4 $\pi$ -Ligandensystems fungieren.

### Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten sind in wasser- und sauerstoff-freien Lösungsmitteln unter  $\text{N}_2$ -Schutz auszuführen.

1.28 g (3.52 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  werden in einer Lösung von 1.08 g (3.05 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}(\text{Ph})\text{Cl}_2$  in 40 ml Toluol suspendiert. Bei 40°C wird 48 h gerührt; nach Abfiltrieren vom braunen Niederschlag erhält man eine rote Lösung, die mit 3 g Silicagel bei 20°C bis zur Rieselfähigkeit des Silicagels eingeengt wird. Das mit den Reaktionsprodukten beladene Silicagel wird bei 10°C auf eine Säule gebracht (16 × 2.5 cm; n-Pentan; Silicagel, Merck, 0.063–0.200 mm). Mit Pentan/Toluol (5:1) wäscht man eine rote und eine gelbbraune Zone aus, die beide nur sehr wenig Substanz enthalten. Mit Pentan/Toluol (2:1) folgt eine grüne Zone, aus der sich nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Hexan tiefgrüne Kristalle von (2) analysenrein erhalten lassen. Mit Pentan/Toluol (1:1) folgt eine tiefrote Zone von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnFe}_2\text{PPh}(\text{CO})_8$ . (2) ist gut löslich in Hexan oder Toluol und in festem Zustand luftbeständig;  $\text{Fp} = 178^{\circ}\text{C}$  (Zers.); Ausbeute: 100 mg (6%).

Eingegangen am 18. Juni 1976 [Z 516]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ : 15321-51-4 /  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}(\text{Ph})\text{Cl}_2$ : 12276-83-4 /

(2): 60349-47-5.

[1] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank u. H. Lorenz, Angew. Chem. 87, 714 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 705 (1975).

[2] G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili u. H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87, 455 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 434 (1975).

[3] Analogie besteht zur  $\pi$ -Bindung des Drei-Zentren-4 $\pi$ -Elektronensystems  $\text{Fe} \cdots \text{C}(\text{R}) \cdots \text{OR}'$  eines Carben-Komplexes an eine  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe: G. Huttner u. D. Regler, Chem. Ber. 105, 2726 (1972); E. O. Fischer, E. Winkler, G. Huttner u. D. Regler, Angew. Chem. 84, 214 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 238 (1972).

[4] L. Marko u. B. Marko, Inorg. Chim. Acta 14, 239 (1975); R. C. Ryan u. L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 97, 6904 (1975).

[5] 1135 unabhängige, von Null verschiedene Daten (Syntex-P21); Lösung: Syntex-XTL,  $R_1 = 0.058$ .

[6] Vgl. E. W. Abel u. F. G. A. Stone, Quart. Rev. Chem. Soc. 1970, 325. – Für einfach verbrückte zweikernige Carbonyleisen-Komplexe erscheinen  $\text{Fe}-\text{Fe}$ -Abstände von 265 pm typisch: R. E. Davies, Chem. Commun. 1968, 248; O. S. Mills u. A. D. Redhouse, ibid. 1968, 444. Für die  $\text{Fe}-\text{Mn}$ -Bindungen in  $(\text{CO})_4\text{Fe}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  wurden Werte von 280 und 283 pm gefunden: R. A. Agron, R. D. Ellison u. H. A. Levy, Acta Crystallogr. 23, 1079 (1967).

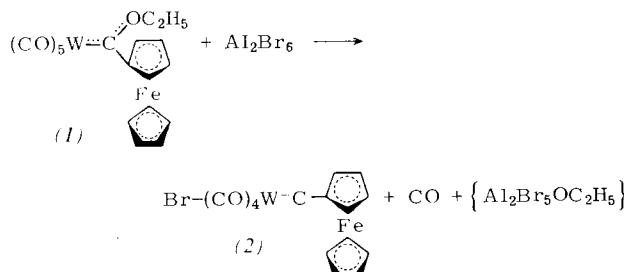
## trans-Bromo(tetracarbonyl)ferrocenylcarbin-wolfram<sup>[1]</sup>

Von Ernst Otto Fischer, Monika Schluge und Jürgen Otto Besenhard<sup>[\*]</sup>

Durch Umsetzung von Pentacarbonyl-ethoxy(ferrocenyl)-carben-wolfram(0) (1)<sup>[2]</sup> mit Aluminiumbromid bei tiefer Temperatur erhielten wir kristallines, himbeerrotes trans-Bromo(tetracarbonyl)ferrocenylcarbin-wolfram (2). Der in

[\*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. M. Schluge und Dr. J. O. Besenhard  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

Hexan schlecht, in polaren Solventien wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Aceton hingegen gut lösliche diamagnetische Komplex ist im festen Zustand mehrere Stunden bei Raumtemperatur auch an der Luft beständig, in Lösung tritt oberhalb  $-10^\circ\text{C}$  langsam Zersetzung ein.



Das IR-Spektrum von (2) (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) zeigt im  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich eine starke Bande (E) bei  $2020\text{ cm}^{-1}$  und eine schwache Bande ( $A_1$ ) bei  $2112\text{ cm}^{-1}$ . – Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $[\text{D}_6]$ -Aceton-Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$ ; rel. TMS int.) treten drei Signale bei  $\delta = 4.58$  (S, 5) [ $\text{C}_5\text{H}_5$ ], 4.60 (M, 2) und  $5.00\text{ ppm}$  (M, 2) [ $\text{C}_5\text{H}_4$ ], auf. – Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$ ; rel.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2\text{ ppm}$ ) erscheinen sechs Signale bei  $\delta = 275.1$  ( $\text{C}_{\text{Carb}}$ ), 193.4 (CO), 89.5, 72.7, 71.6 und  $71.0\text{ ppm}$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Fe}$ )<sup>[31]</sup>.

Im Massenspektrum von (2) beobachtet man das Molekül-Ion bei  $m/e = 572$  (bezogen auf  $^{184}\text{W}$ ,  $^{56}\text{Fe}$  und  $^{79}\text{Br}$ ; Ionenquelle  $\text{TO}_4$ , 50 eV, Ofenschiffchen).

Die Reversibilität der Oxidation von (2) wurde durch Cyclic voltammetrie in 0.5 M  $\text{KPF}_6$ /DME (1,2-Dimethoxyethan;  $-20^\circ\text{C}$ ) bewiesen. Aus der Differenz zwischen dem anodischen und dem kathodischen Peakpotential geht hervor, daß ebenso wie beim Ferrocen ( $\text{FcH}$ ) ein reversibler Ein-Elektronen-Übergang vorliegt. Da die elektrochemische Oxidation von  $\text{X}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) erst im Bereich  $+1.5$  bis  $+1.8$  V gegen gKE irreversibel erfolgt<sup>[4]</sup>, ordnen wir die reversible Oxidation von (2) der Bildung des carbinsubstituierten Ferrocenium-Ions  $(2)^+$  zu. Für eine Sekundärreaktion von  $(2)^+$  gibt es keine Anzeichen – der Quotient der kathodischen und anodischen Peakströme  $i\text{P}_k/i\text{P}_a$  hat unabhängig von der Polarisationsgeschwindigkeit  $v$  nahezu den Wert 1.  $E_{1/2}(2)/(2)^+$  ist aufgrund des Elektronenabzugs aus dem  $\text{Fc}$ -System durch die komplexe Carbinwolframgruppe um  $+280\text{ mV}$  gegen  $E_{1/2}\text{FcH}/\text{FcH}^+$  verschoben; aus dem Verhältnis  $i\text{P}_a(\text{FcH})/i\text{P}_a(2)$  ergibt sich für (2) ein etwa um den Faktor 2 kleinerer Diffusionskoeffizient als für Ferrocen.

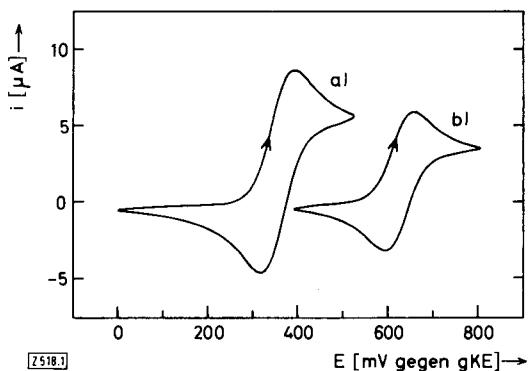


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von a) Ferrocen und b) (2) an Pt. c =  $2 \cdot 10^{-3}$  mol · l<sup>-1</sup>; v = 100 mV · s<sup>-1</sup>.

An substituierten Ferrocenen ( $XFc$ ) wurde mehrfach ein linearer Zusammenhang zwischen  $E_{1/2} XFc/XFc^+$  und den Hammett-Konstanten  $\sigma_m$  und  $\sigma_p$  des Substituenten X nachgewiesen<sup>[5]</sup>. Mit den von *Hoh*, *McEwen* und *Kleinberg*<sup>[5]</sup> ermittelten Korrelationsgeraden errechnet sich für  $X = C \equiv W(CO)_4Br$

$\sigma_m = +0.45$  und  $\sigma_p = +0.59$ . Diese Werte kommen denen für  $X = C \equiv N$  ( $\sigma_m = +0.56$ ;  $\sigma_p = +0.66$ ) nahe und bestätigen somit in Übereinstimmung mit den anderen Daten den „elektronenziehenden“ Einfluß der Carbingsuppe.

### *Arbeitsvorschrift:*

Alle Arbeiten sind in wasser- und sauerstoff-freien Lösungsmitteln unter  $N_2$ -Schutz auszuführen.

Zur Lösung von 1.132 g (2mmol) (1) in 70 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  spatelweise 0.79 g (1.5 mmol)  $\text{Al}_2\text{Br}_6$ . Farbänderung von rotschwarz nach tiefblau tritt ein. Man erwärmt bis zur schwachen Gasentwicklung und röhrt die inzwischen himbeerrote Lösung 40 min bei  $-15^\circ\text{C}$ . Durch Zugabe von ca. 10 ml Methanol werden Addukte des Carbin-komplexes mit  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  zerstört. Die Reinigung des Produkts gelingt durch Säulenchromatographie an Kieselgel bei  $-30^\circ\text{C}$ . Voraus läuft (mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan 1:1) dunkelrotes, nicht umgesetztes (1). Die zweite, himbeerrote Zone wird mit reinem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluiert, zur Trockne gebracht und der Rückstand dreimal mit Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  gewaschen: Kristallpulver, Zersetzung ab  $70^\circ\text{C}$ ; Ausbeute 0.80 g (70 %).

Eingegangen am 24. Juni 1976 [Z 518]

#### CAS-Registry-Nummern:

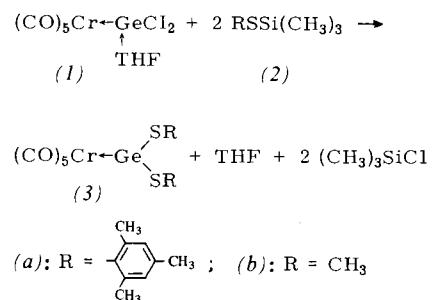
(1): 34691-66-2 / (2): 60364-07-0 / Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>: 18898-34-5 / <sup>13</sup>C: 14762-74-4.

- [1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, 22. Mitteilung. – 21. Mitteilung: *E. O. Fischer, E. W. Meineke u. F. R. Kreißl*, Chem. Ber., im Druck.
  - [2] *J. A. Connor u. J. P. Lloyd*, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 1470.
  - [3] Messungen von Dr. *F. R. Kreißl*, TU München.
  - [4] *H. J. Kalder u. T. Würminghausen*, persönliche Mitteilung.
  - [5] *G. L. K. Hoh, W. E. McEwen u. J. Kleinberg*, J. Am. Chem. Soc. 83, 3949 (1961); *J. Tirofflet, E. Lavorin, R. Dabard u. J. Komenda*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1963, 857.

## Carbenanaloge Germyle-Komplexe<sup>[\*\*]</sup>

Von Peter Jutzi und Wolfgang Steiner<sup>[\*]</sup>

Aus einem Sauerstoff-Germanium-Ylid-Komplex konnten wir erstmals echte Germyle-Komplexe darstellen. So entsteht bei der Umsetzung von Pentacarbonyl[dichloro(tetrahydrofuran)germylen]chrom(0) [Verbindung (1)]<sup>[1]</sup> mit Trimethyl-(mesitylthio)silan (2a) oder Trimethyl(methylthio)silan (2b) unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan und Tetrahydrofuran [Bis(mesitylthio)germylen]pentacarbonylchrom(0) [Verbindung (3a)] bzw. [Bis(methylthio)germylen]pentacarbonylchrom(0) [Verbindung (3b)].



Die Komplexe (3a) und (3b) sind gegen Luftsauerstoff stabil, allerdings etwas hydrolyseempfindlich. Sie fallen in

[\*] Doz. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. W. Steiner  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.