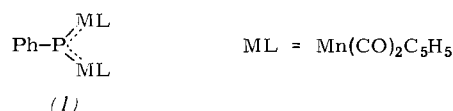


## Phosphiniden-Komplexe als $\pi$ -Liganden<sup>[\*\*]</sup>

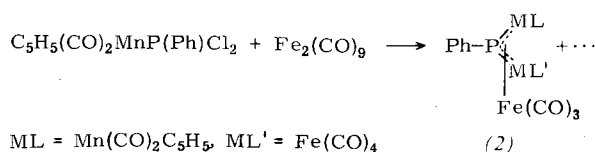
Von Gottfried Huttner, Gerhard Mohr und Albin Frank<sup>[\*]</sup>

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 $\cdots$ P $\cdots$ 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 Dichlorphosphan-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 $\cdots$ P $\cdots$ Fe als  $\pi$ -Ligand an eine  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe koordiniert ist (Abb. 1)<sup>[3]</sup>.

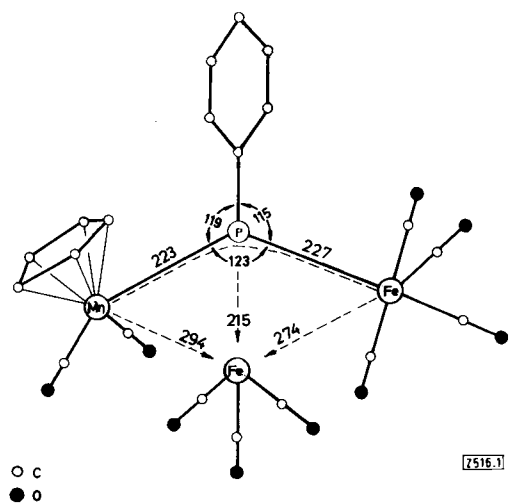


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (2); Abstände [pm] und Winkel [°].

Daß es sich bei (2) nicht um einen Phosphido-Cluster mit tetraedisch 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 eingeeengt wird. Das mit den Reaktionsprodukten beladene Silicagel wird bei 10°C auf eine Säule gebracht (16  $\times$  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 (Syntax-P21); Lösung: Syntax-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 Carbonylisen-Komplexe erscheinen Fe—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 Fe—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).

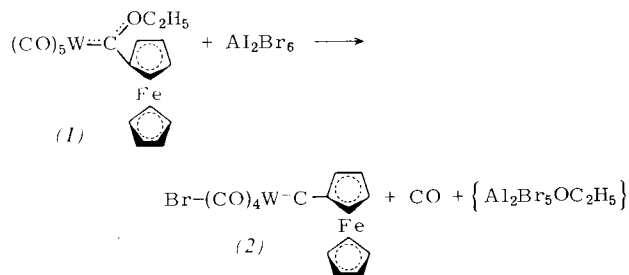
## trans-Bromo(tetracarbonyl)ferrocenylcarbin-wolfram<sup>[1]</sup>

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

Durch Umsetzung von Pentacarbonyl-ethoxy(ferrocenyl)-carbin-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  $5.00$  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.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2$  ppm) erscheinen sechs Signale bei  $\delta = 275.1$  ( $\text{C}_{\text{Carbin}}$ ),  $193.4$  (CO),  $89.5$ ,  $72.7$ ,  $71.6$  und  $71.0$  ppm ( $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Fe}$ )<sup>[3]</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 TO4,  $50\text{ eV}$ , Ofenschiffchen).

Die Reversibilität der Oxidation von (2) wurde durch Cyclovoltammetrie in  $0.5\text{ M KPF}_6/\text{DME}$  ( $1,2$ -Dimethoxyethan;  $-20^\circ\text{C}$ ) bewiesen. Aus der Differenz zwischen dem anodischen und dem kathodischen Peakpotential geht hervor, daß ebenso wie beim Ferrocen (FcH) ein reversibler Einelektronen-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  $+1.8\text{ V}$  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  $i_{\text{p}}/i_{\text{a}}$  hat unabhängig von der Polarisationsgeschwindigkeit  $v$  nahezu den Wert 1.  $E_{1/2}(2)/(2)^+$  ist aufgrund des Elektronenabzugs aus dem Fc-System durch die komplexe Carbinwolframgruppe um  $+280\text{ mV}$  gegen  $E_{1/2}\text{FcH}/\text{FcH}^+$  verschoben; aus dem Verhältnis  $i_{\text{p}}(\text{FcH})/i_{\text{p}}(2)$  ergibt sich für (2) ein etwa um den Faktor 2 kleinerer Diffusionskoeffizient als für Ferrocen.

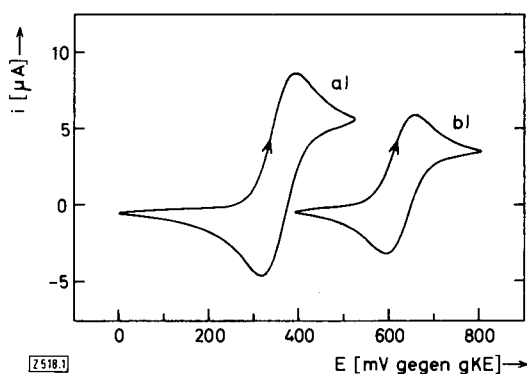


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von a) Ferrocen und b) (2) an Pt.  $c = 2 \cdot 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $v = 100\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

An substituierten Ferrocenen (XFc) wurde mehrfach ein linearer Zusammenhang zwischen  $E_{1/2}\text{XFc}/\text{XFc}^+$  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  $\text{X} = \text{C} \equiv \text{W}(\text{CO})_4\text{Br}$

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

#### Arbeitsvorschrift:

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

Zur Lösung von  $1.132\text{ g}$  ( $2\text{ mmol}$ ) (1) in  $70\text{ ml CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  spatelweise  $0.79\text{ g}$  ( $1.5\text{ mmol}$ )  $\text{Al}_2\text{Br}_6$ . Farbänderung von rotschwarz nach tiefblau tritt ein. Man erwärmt bis zur schwachen Gasentwicklung und rührt die inzwischen himbeerrote Lösung  $40\text{ min}$  bei  $-15^\circ\text{C}$ . Durch Zugabe von ca.  $10\text{ ml}$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan } 1:1$ ) 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  $0.80\text{ g}$  ( $70\%$ ).

Eingegangen am 24. Juni 1976 [Z 518]

CAS-Registry-Nummern:

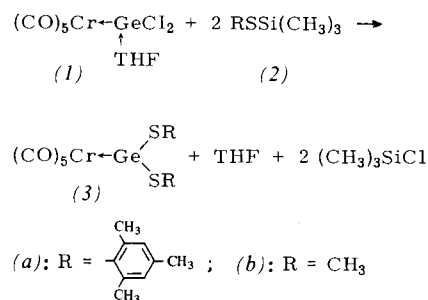
(1): 34691-66-2 / (2): 60364-07-0 /  $\text{Al}_2\text{Br}_6$ : 18898-34-5 /  $^{13}\text{C}$ : 14762-74-4.

- [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. Tirouflet, E. Laviron, R. Dahard u. J. Komenda, Bull. Soc. Chim. Fr. 1963, 857.

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

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

Aus einem Sauerstoff-Germanium-Ylid-Komplex konnten wir erstmals echte Gernylen-Komplexe darstellen. So entsteht bei der Umsetzung von Pentacarbonyl[dichloro(tetrahydrofuran)gernylen]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)gernylen]pentacarbonylchrom(0) [Verbindung (3a)] bzw. [Bis(methylthio)gernylen]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.