

Phosphiniden-Komplexe als π -Liganden^[**]

Von Gottfried Huttner, Gerhard Mohr und Albin Frank^[*]

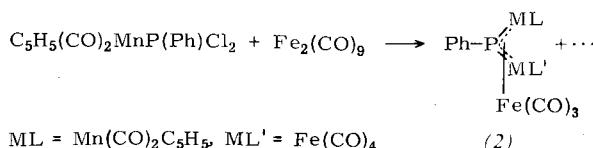
Phenylphosphiniden, Ph—P, kann als brückenbildender Ligand in zweikernigen Übergangsmetallkomplexen vom Typ (1) stabilisiert werden^[1].



$\text{ML} = \text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$

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 $\text{M}\cdots\text{P}\cdots\text{M}$ -Gruppierung das Modell eines Drei-Zentren- 4π -Elektronensystems nahe^[1, 2].

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).



$\text{ML} = \text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$, $\text{ML}' = \text{Fe}(\text{CO})_4$

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- 4π -System $\text{Mn}\cdots\text{P}\cdots\text{Fe}$ als π -Ligand an eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe koordiniert ist (Abb. 1)^[3].

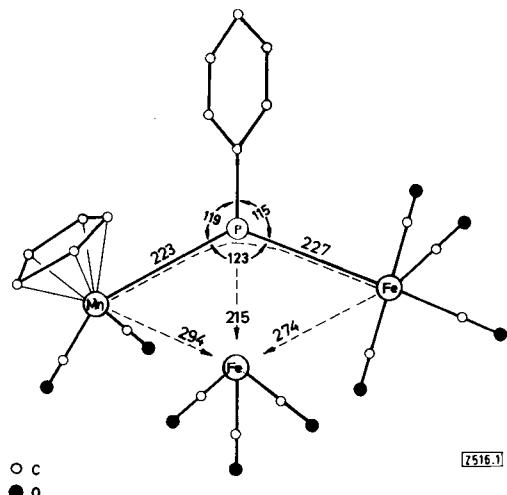


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (2); Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$].

Daß es sich bei (2) nicht um einen Phosphido-Cluster mit tetraedrisch koordiniertem Phosphor handelt^[4], zeigt die Röntgen-Strukturanalyse^[5]: 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^[6] 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- 4π -Ligandensystems fungieren.

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten sind in wasser- und sauerstoff-freien Lösungsmitteln unter 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 π -Bindung des Drei-Zentren- 4π -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 $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ -Abstände von 265 pm typisch: R. E. Davies, Chem. Commun. 1968, 248; O. S. Mills u. A. D. Redhouse, ibid. 1968, 444. Für die $\text{Fe}\cdots\text{Mn}$ -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^[1]

Von Ernst Otto Fischer, Monika Schluge und Jürgen Otto Besenhard^[*]

Durch Umsetzung von Pentacarbonyl-ethoxy(ferrocenyl)-carben-wolfram(0) (1)^[2] 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