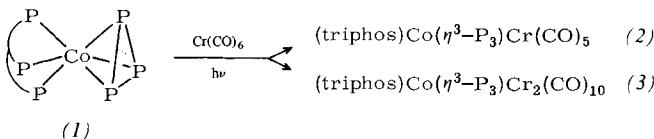


- [4] M. Christl, R. Huisgen, Chem. Ber. 106, 3345 (1973); R. Huisgen, J. Org. Chem. 41, 403 (1976), zit. Lit.
- [5] a) G. H. Timms, E. Wildsmith, Tetrahedron Lett. 1971, 195; b) Desoximierungsmethoden: E. J. Corey, J. E. Richman, J. Am. Chem. Soc. 92, 5276 (1970); B. Unterhalt in: Methodicum Chimicum. Bd. 6. Thieme, Stuttgart 1974, S. 442f.
- [6] Aus  $\beta$ -Damascon und Verwandten konnten keine Carbonylderivate erhalten werden; G. Ohloff, K. H. Schulte-Elte, persönliche Mitteilung; wir danken auch für Substanzproben und Diskussionen.
- [7] a) D. J. Drinkwater, P. W. G. Smith, J. Chem. Soc. C 1971, 1305; b) E. J. Corey, R. J. McCaully, H. S. Sachdev, J. Am. Chem. Soc. 92, 2476 (1970); E. J. Corey, H. S. Sachdev, J. Z. Gougoutas, W. Saenger, ibid. 92, 2488 (1970).
- [8] Übersicht: W. Trowitzsch, H. Sahm, Z. Naturforsch. C 32, 78 (1978).
- [9] a) C. Grundmann, R. Richter, J. Org. Chem. 33, 476 (1968); b) C. Grundmann, K. S. Datta, ibid. 34, 2016 (1969); (2d) ist bei  $\approx 25^\circ\text{C}$  stabil, lagert sich aber bei  $\geq 60^\circ\text{C}$  zum Isocyanat um: C. Grundmann, persönliche Mitteilung (20. Aug. 1974); siehe auch H. Grund, Diplomarbeit, Universität Gießen 1974;  $\beta$ -Cyclocitral verdanken wir Dr. W. Hoffmann, BASF AG, Ludwigshafen.

## $[(\text{triphos})\text{Co}(\delta-\text{P}_3)\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ : Ein dreikerniger Heterometallkomplex mit *cyclo*-Triphosphor als $\mu_3$ -Ligand

Von Stefano Midollini, Annabella Orlandini und Luigi Sacconi<sup>[\*]</sup>

Im sandwichartigen *cyclo*-Triphosphor-Komplex (1)<sup>[1]</sup> ist das zentrale Cobaltatom an sechs Phosphoratome gebunden, von denen drei zur  $\eta^3$ -P<sub>3</sub>-Einheit gehören und die übrigen drei zum dreizähnigen Phosphan CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (triphos). Wir haben jetzt gefunden, daß die Phosphoratome des P<sub>3</sub>-Ringes in dieser Verbindung noch Donoreigenschaften besitzen und (1) deshalb als Lewis-Base mit Cr(CO)<sub>6</sub> im Molverhältnis 1:1 oder 1:2 zum zweikernigen (2) bzw. zum dreikernigen Komplex (3) reagieren kann.



Mehr als zwei Cr(CO)<sub>5</sub>-Gruppen lassen sich auch bei Verwendung eines Überschusses an Hexacarbonylchrom nicht an den P<sub>3</sub>-Ring von (1) addieren – wahrscheinlich verhindert die Sperrigkeit dieser Koordinationseinheiten die weitere Umsetzung zu einem stabilen Vierkernkomplex.

Wie die Röntgen-Strukturanalyse von (3) zeigt (Abb. 1), bleibt der „Donorkomplex“ (1) bei der Bindung an die beiden Cr(CO)<sub>5</sub>-Reste fast unverändert. Die Chromatome sind verzerrt-octaedrisch von einem P-Atom und fünf CO-Liganden umgeben. Mit CrPCo- und CrPP-Winkel zwischen 123.3 und 165.4° liegen die Cr—P-Bindungen außerhalb der Ebene des P<sub>3</sub>-Rings; ihre Länge von 2.42 Å entspricht der Cr—P-Bindungslänge in Ph<sub>3</sub>PCr(CO)<sub>5</sub><sup>[2]</sup>. Somit kommen die Koordinations-

tionseigenschaften der P-Atome des bereits  $\eta^3$ -gebundenen *cyclo*-Triphosphors denen des P-Atoms in Triphenylphosphan nahe.

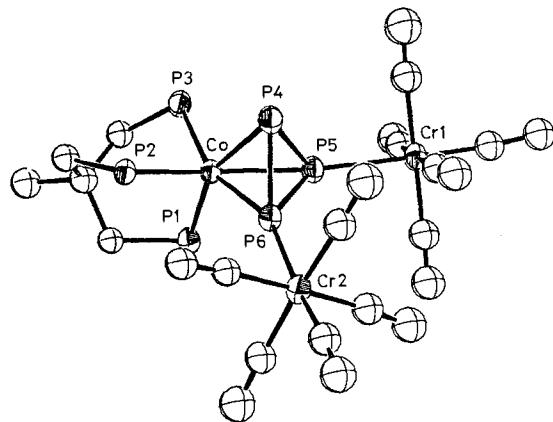


Abb. 1. Inneres Gerüst des Komplexes (3) [ORTEP-Zeichnung]. Automatisches Diffraktometer Philips PW 1100; Kristalldaten:  $a = 36.48(2)$ ,  $b = 13.45(1)$ ,  $c = 26.59(1)$  Å,  $\beta = 105.0(1)^\circ$ ; monoklin, Raumgruppe C2/c, Z = 8. Bestimmung der Struktur mit 3725 Strukturfaktoren [ $1 \geq 3\sigma(I)$ ] und Verfeinerung bis  $R = 0.08$ . Bindungslängen: P—P(Ring) = 2.14, Cr—P = 2.42 Å (Mittelwert); Bindungswinkel: Cr1—P5—P6 = 132.8, Cr1—P5—P4 = 123.3, Cr1—P5—Co = 165.4, Cr2—P6—P5 = 138.1, Cr2—P6—P4 = 129.6, Cr2—P6—Co = 157.1°.

Die IR-Spektren (CHCl<sub>3</sub>-Lösung) der neuen Komplexe (2) und (3) sind im vCO-Bereich sehr ähnlich; die Banden bei 2058 (w), 1990 (vw), 1945 (s) und 1917 (m) cm<sup>-1</sup> [A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, E, A<sub>1</sub><sup>2</sup> für (2)] sind für einen Komplex LCr(CO)<sub>5</sub> zu erwarten, in dem die lokale Symmetrie durch die niedrigere Symmetrie des Liganden L beeinträchtigt wird<sup>[3]</sup>.

Formal behält das Co-Atom in (3) drei Elektronen von den drei P-Atomen des  $\mu_3$ -gebundenen P<sub>3</sub>-Rings, und jedes Cr-Atom übernimmt ein Elektronenpaar von einem P-Atom. So haben alle Metallatome des dreikernigen Komplexes 18 Valenzelektronen, was durch den Diamagnetismus der Verbindung bestätigt wird.

### Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 300 mg (0.39 mmol) (1) in 40 ml Tetrahydrofuran wird unter N<sub>2</sub>-Schutz zu 600 mg (2.7 mmol) festem Cr(CO)<sub>6</sub> in ein Quarzgefäß gegeben und das Gemisch unter Rückfluß erhitzt 4 h mit UV-Licht bestrahlt. Man engt die rotbraune Lösung ein und entfernt unverbrauchtes Cr(CO)<sub>6</sub> durch Sublimation. Aus dem Rückstand lassen sich durch Lösen in THF, Zugabe von Dibutylether und Einengen 150 mg (3) isolieren. – Die analoge Umsetzung mit 87 mg (0.39 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub> ergibt den zweikernigen Komplex (2).

Eingegangen am 31. Juli,  
gekürzt am 6. September 1978 [Z 70]

[\*] Prof. Dr. L. Sacconi, Dr. S. Midollini, Dr. A. Orlandini  
Istituto di Chimica Generale e Inorganica  
dell'Università, Laboratorio CNR  
Via J. Nardi 39, I-50132 Firenze (Italien)

[1] M. Di Vaira, C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, J. Am. Chem. Soc. 100, 2550 (1978).  
[2] H. J. Plastas, J. M. Stewart, S. O. Grim, Inorg. Chem. 12, 265 (1973).  
[3] G. R. Dobson, J. W. Stoltz, R. K. Sheline, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 8, 1 (1966).