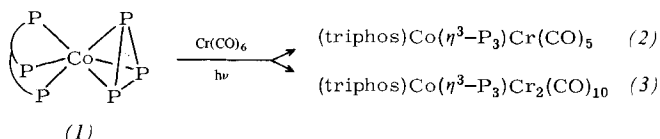


- [4] M. Christl, R. Huisgen, Chem. Ber. 106, 3345 (1973); R. Huisgen, J. Org. Chem. 41, 403 (1976), zit. Lit.
- [5] a) G. H. Timms, E. Wildsmith, Tetrahedron Lett. 1971, 195; b) Desoximierungsmethoden: E. J. Corey, J. E. Richman, J. Am. Chem. Soc. 92, 5276 (1970); B. Unterhalt in: Methodicum Chemicum. Bd. 6. Thieme, Stuttgart 1974, S. 442f.
- [6] Aus β -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. Sahn, 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; β -Cyclocitral verdanken wir Dr. W. Hoffmann, BASF AG, Ludwigshafen.

[(triphos)Co(δ -P₃)Cr₂(CO)₁₀]: Ein dreikerniger Heterometallkomplex mit *cyclo*-Triphosphor als μ_3 -Ligand

Von Stefano Midollini, Annabella Orlandini und Luigi Sacconi^[*]

Im sandwichartigen *cyclo*-Triphosphor-Komplex (1)^[1] ist das zentrale Cobaltatom an sechs Phosphoratome gebunden, von denen drei zur η^3 -P₃-Einheit gehören und die übrigen drei zum dreizähligen Phosphan CH₃C(CH₂PPh₂)₃ (triphos). Wir haben jetzt gefunden, daß die Phosphoratome des P₃-Ringes in dieser Verbindung noch Donoreigenschaften besitzen und (1) deshalb als Lewis-Base mit Cr(CO)₆ im Molverhältnis 1:1 oder 1:2 zum zweikernigen (2) bzw. zum dreikernigen Komplex (3) reagieren kann.



Mehr als zwei Cr(CO)₅-Gruppen lassen sich auch bei Verwendung eines Überschusses an Hexacarbonylchrom nicht an den P₃-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)₅-Reste fast unverändert. Die Chromatome sind verzerrt-oktaedrisch von einem P-Atom und fünf CO-Liganden umgeben. Mit CrPCo- und CrPP-Winkeln zwischen 123,3 und 165,4° liegen die Cr—P-Bindungen außerhalb der Ebene des P₃-Rings; ihre Länge von 2,42 Å entspricht der Cr—P-Bindungslänge in Ph₃PCr(CO)₅^[2]. Somit kommen die Koordina-

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

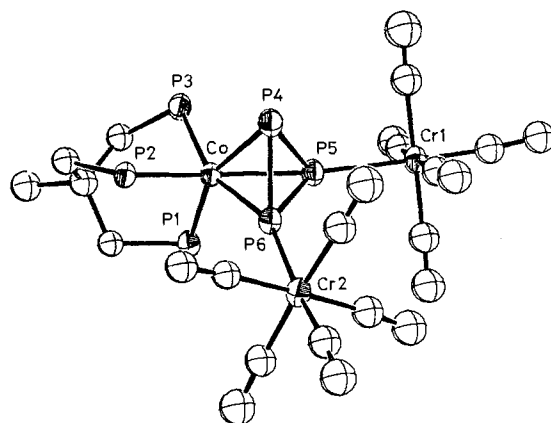


Abb. 1. Inneres Gerüst des Komplexes (3) [ORTEP-Zeichnung]. Automatisches Diffraktometer Philips PW 1100; Kristalldaten: $a = 36,48(2)$, $b = 13,45(1)$, $c = 26,59(1)$ Å, $\beta = 105,0(1)^\circ$; monoklin, Raumgruppe C2/c, $Z = 8$. Bestimmung der Struktur mit 3725 Strukturfaktoren [$I \geq 3\sigma(I)$] 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 (CHCl₃-Lösung) der neuen Komplexe (2) und (3) sind im ν CO-Bereich sehr ähnlich; die Banden bei 2058 (w), 1990 (vw), 1945 (s) und 1917 (m) cm^{-1} [A_1^1 , B_1 , E , A_2^1 für (2)] sind für einen Komplex LCr(CO)₅ zu erwarten, in dem die lokale Symmetrie durch die niedrigere Symmetrie des Liganden L beeinträchtigt wird^[3].

Formal behält das Co-Atom in (3) drei Elektronen von den drei P-Atomen des μ_3 -gebundenen P₃-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 N₂-Schutz zu 600 mg (2,7 mmol) festem Cr(CO)₆ 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)₆ 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)₆ 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, I. W. Stolz, R. K. Sheline, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 8, 1 (1966).