

- [1] L. M. Siegel, M. J. Murphy, H. Kamin, *J. Biol. Chem.* 248, 251 (1973); M. J. Murphy, L. M. Siegel, H. Kamin, D. Rosenthal, *ibid.* 248, 2801 (1973); M. J. Murphy, L. M. Siegel, S. R. Tove, H. Kamin, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 71, 612 (1974).
- [2] a) A. R. Battersby, K. Jones, E. McDonald, J. A. Robinson, H. R. Morris, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2213; A. R. Battersby, E. McDonald, H. R. Morris, M. Thompson, D. C. Williams, V. Ya. Bykhouvsky, N. I. Zaitseva, V. N. Bokin, *ibid.* 1977, 2217; b) R. Deeg, H. P. Kriemler, K. H. Bergmann, G. Müller, *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem.* 358, 339 (1977); c) K. H. Bergmann, R. Deeg, K. D. Gneuss, H. P. Kriemler, G. Müller, *ibid.* 358, 1315 (1977); d) A. I. Scott, A. J. Irwin, L. M. Siegel, J. N. Shooley, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 316, 7987 (1978).
- [3] V. Ya. Bykhouvsky, N. I. Zaitseva, N. V. Bokin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 224, 1431 (1975); V. Ya. Bykhouvsky, N. I. Zaitseva, A. V. Umrikhina, A. N. Yavorskaya, *Prikl. Biokhim. Mikrobiol.* 12, 825 (1976); A. R. Battersby, E. McDonald, M. Thompson, V. Ya. Bykhouvsky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 150.
- [4] A. R. Battersby, E. McDonald, *Bioorg. Chem.* 7, 161 (1978); A. R. Battersby, G. W. J. Matcham, E. McDonald, R. Neier, M. Thompson, W.-D. Woggon, V. Ya. Bykhouvsky, H. R. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 185; N. G. Lewis, R. Neier, E. McDonald, A. R. Battersby, *ibid.* 1979, 541; G. Müller, K. D. Gneuss, H. P. Kriemler, A. I. Scott, A. I. Irwin, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 3655 (1979).
- [5] a) U. Eisner, *J. Chem. Soc.* 1957, 3461; R. Bonnet, I. A. D. Gale, G. F. Stephenson, *ibid.* C 1967, 1168; b) H. H. Inhoffen, J. W. Buchler, R. Thomas, *Tetrahedron Lett.* 1969, 1141.
- [6] Das nach [5a] und [5b] entstehende „Octaethylisobakteriochlorin“ ist ein Gemisch des *trans,trans,trans*- und des *trans,cis,trans*-Diastereomers (K. Jones, CPGS Thesis, Cambridge 1977; Ch. Angst, Dissertation, ETH Zürich 1977; beide unveröffentlicht); vgl. auch D. G. Whitten, J. C. Yau, F. A. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2291 (1971).
- [7] Bildung des  $Pd^{II}$ -Komplexes von (15) bei der Thermolyse (200 °C) von Palladium(II)-2,2,7,7,13,13,17,17-octamethyl-corphinat-chlorid vgl. P. M. Müller, Dissertation, ETH Zürich Nr. 5135, Juris-Verlag, Zürich 1973, S. 146; vgl. auch G. D. Egorova, K. N. Solov'ev, A. M. Shul'ga, *Zh. Obshch. Khim.* 37, 357 (1967).
- [8] a) Y. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Lötgering, R. Keese, K. Müller, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 81, 301 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 343 (1969); b) E. Götschi, W. Hunkeler, H. J. Wild, P. Schneider, W. Fuhrer, J. Gleason, A. Eschenmoser, *ibid.* 85, 950 (1973) bzw. 12, 910 (1973); c) P. Wehrli, Dissertation, ETH Zürich Nr. 4043, Juris-Verlag, Zürich 1967, S. 123.
- [9] Y. Murakami, Y. Matsuda, K. Sakata, *Inorg. Chem.* 10, 1728 (1971).
- [10] H. Fischer, B. Walach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 450, 109 (1926).
- [11] Vgl. A. P. Johnson, P. Wehrli, R. Fletcher, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 80, 622 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 623 (1968).
- [12] Vgl. A. Eschenmoser, *Pure Appl. Chem.* 20, 1 (1969).
- [13] Experimentelle Details: S. Ofner, geplante Dissertation, ETH Zürich; V. Rasetti, Dissertation, ETH Zürich 1979, im Druck; K. Jones, geplante Thesis, Cambridge.

## Radikalische Komplexe von Palladium und Platin mit Bisphosphan-Derivaten des Maleinsäureanhydrids

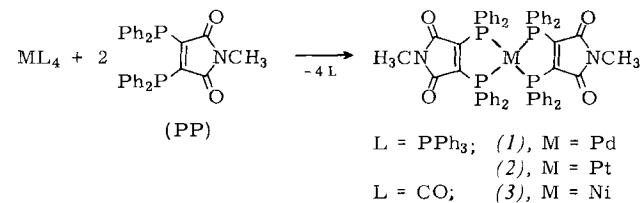
Von Walter Bensmann und Dieter Fenske<sup>[\*]</sup>

Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid, -thioanhydrid und -(*N*-methyl)imid (PP) reizten uns wegen ihrer Eigenfarbe und der tiefen Farbigkeit ihrer Metall(0)-Komplexe zu weiteren Untersuchungen<sup>[1]</sup>. Dabei fanden wir neben normalen diamagnetischen Metall(0)-Komplexen vom Typ  $(CO)_nM(PP)$  mit  $M=Cr$  (Mo, W), Fe, Ni und  $n=4, 3, 2$ , in denen (PP) ein Neutralligand ist, auch paramagnetische Komplexe vom Typ  $(CO)_nM(PP)$  mit  $M=Mn$  bzw. Co und  $n=4$  bzw. 3<sup>[2]</sup>. Die magnetischen Messungen, ESR-Spektren sowie die Bindungsängen- und Schwingungsfrequenzänderungen in den Phosphanliganden zeigten, daß bei ihnen ein Elektron vom Metall in ein antibindendes Molekülorbital des Liganden übergeht und so ein Komplex aus  $M^{1+}$  und  $(PP)^-$  als Radikalionenligand entsteht. Auch bei der Umsetzung von Nickelocen mit (PP) wurde (PP) intermedial zu einem komplexgebundenen Radikalionen, bei dem sich aber in einer Folgereaktion eine  $C_5H_5$ -Gruppe in eine der PC-Bindungen einschiebt<sup>[3]</sup>.

[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Fenske, Dr. W. Bensmann  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

Wir berichten nun über die Ligandenaustauschreaktion von Metall(0)-Komplexen des Ni, Pd und Pt mit Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-*N*-methylimid im Molverhältnis 1:2.

Das Produkt  $Ni(PP)_2$  (3) ist diamagnetisch, luftbeständig und zeigt im IR-Spektrum  $\nu$ CO-Banden, die für (PP) als Neutralligand charakteristisch sind. Die analog zusammengesetzten Komplexe von Pd und Pt sind hingegen sehr luftempfindlich und nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen zu erhalten. Ihre  $\nu$ CO-Banden erscheinen bei 1610 und 1665  $cm^{-1}$ , etwa 100  $cm^{-1}$  niedriger als im Falle des Nickelkomplexes. Wir schlossen daraus, daß bei den Homologen (1) und (2) die Liganden durch Elektronenaufnahme vom



Metall zu Radikalionen geworden sind. Das ESR-Spektrum von (1) bestätigt dies. In  $C_2H_4Cl_2$ -Lösung erkennt man drei Signalgruppen (1:2:1), entsprechend der Kopplung des Elektrons mit den P-Kernen, mit einer Hyperfeinstruktur durch Kopplung mit N und den H-Kernen der  $CH_3$ -Gruppe. Die Kopplungskonstanten ( $a_P = 9.60$ ,  $a_N = 3.0$ ,  $a_{CH_3} = 0.68$  G) kommen den für  $(PP)Mn(CO)_4$  und  $(PP)^-K^+$  gefundenen Werten<sup>[2]</sup> sehr nahe. Eine Kopplung des Elektrons mit Pd ist nicht nachweisbar.

Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup> an einem Einkristall von (1) sichert die spektroskopischen Befunde. Aus 1,2-Dichlorethan kristallisiert (1) mit fünf Solvensmolekülen pro Elementarzelle, die in zwei Konformationen zwischen Schichten aus Molekülen von (1) eingelagert werden. Das Pd-Atom befindet sich im Inversionszentrum (0,0,0) und ist planarquadratisch von vier P-Atomen koordiniert (Abb. 1). Mit 237 pm liegt der Pd-P-Abstand in einem Bereich, wie er auch von anderen Palladium-Phosphan-Komplexen bekannt ist<sup>[5]</sup>. Dies bedeutet, daß im Verlauf der Reaktion das in  $Pd(PPh_3)_4$ <sup>[5]</sup> tetraedrisch koordinierte Zentralatom seine Bindungsgeometrie wechselt.

Der Bindungswinkel  $P1-Pd-P2$  beträgt 83.4 bzw. 96.6°, und die an P gebundenen C-Atome des planaren Fünfrings

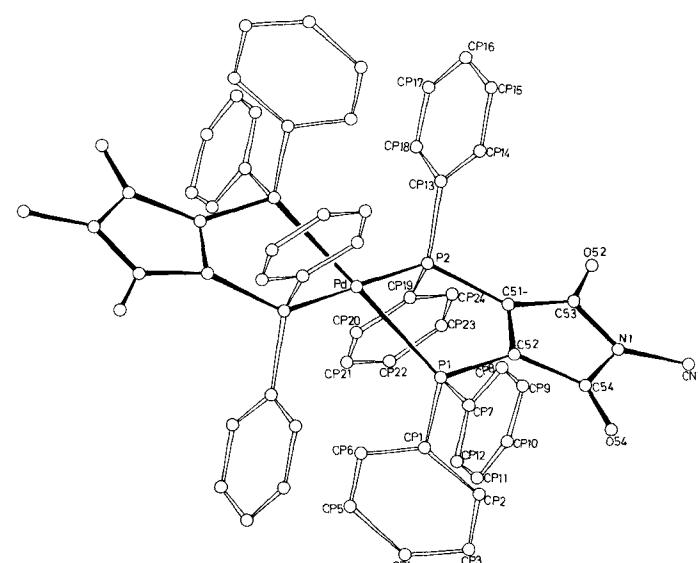


Abb. 1. Molekülstruktur des Palladiumkomplexes (1) im Kristall.

liegen 68 pm oberhalb bzw. unterhalb der Ebene, die aus Pd- und P-Atomen gebildet wird. Die Doppelbindung im Fünfring ist gegenüber vergleichbaren Komplexen, die der Edelgasregel entsprechen, verlängert<sup>[2]</sup>, z. B. ist der Abstand C51–C52 mit 139 pm deutlich länger als die entsprechende CC-Doppelbindung in (PP)Fe(CO)<sub>3</sub> (133 pm). Ebenso ist die CO-Bindung mit 124 pm um 6 pm länger als im Fe-Derivat. Daneben findet man eine Verkürzung der Bindungen C51–C53 und C52–C54 sowie eine Bindungsverstärkung von P2–C51 und P1–C52 (176 pm) gegenüber den P–C(Phenyl)-Bindungen (182–183 pm).

Aus diesen Abstandsveränderungen geht wie bei (PP)Co(CO)<sub>3</sub> und (PP)Mn(CO)<sub>4</sub> hervor, daß niedrige  $\pi^*$ -Acceptor niveaus des Liganden (PP) eine Elektronenübertragung vom Pd und Pt zum konjugierten 6 $\pi$ -System des Maleinsäuredervats ermöglichen. Daher ist (1) besser als Pd<sup>2+</sup>[(PP)<sup>-</sup>]<sub>2</sub> anzusehen, was auch seinen Ausdruck in der für Pd<sup>2+</sup> typischen planar-quadratischen Koordination findet. Offen bleibt noch die Frage, wieso dies beim „unedleren“ Nickel nicht zutrifft.

#### Arbeitsvorschrift

Synthese von (1): 1 g (0.87 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 0.83 g (1.87 mmol) des Bisphosphan-Liganden werden bei Raumtemperatur in 40 ml C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> gerührt. Aus der olivfarbenen Lösung kristallisiert bei –20 °C (1) in 45% Ausbeute. – Analog erhält man (2) durch Umsetzung von 1 g (0.80 mmol) Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 0.77 g (1.61 mmol) Ligand (PP).

Synthese von (3): Zu 1.61 g (2.0 mmol) (PP)Ni(CO)<sub>2</sub> in 50 ml Xylol gibt man 0.96 g (2.0 mmol) (PP) und erhitzt bis zum Sieden. Innerhalb 60 min wird die stöchiometrische Menge CO freigesetzt, wobei sich die Lösung intensiv grün färbt. Beim Abkühlen fallen grüne Kristalle von (3) aus (Ausbeute 90%). – (3) kann auch durch direkte Reaktion von Ni(CO)<sub>4</sub> mit (PP) erhalten werden.

Eingegangen am 9. Februar 1979 [Z 274 a]

- [1] D. Fenske, H. J. Becher, *Chem. Ber.* 107, 117 (1974); 108, 2115 (1975); H. J. Becher, W. Bensmann, D. Fenske, *ibid.* 110, 315 (1977); H. J. Becher, W. Bensmann, D. Fenske, B. Pfennig, *Monatsh. Chem.* 109, 1023 (1978).
- [2] D. Fenske, *Angew. Chem.* 88, 415 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 381 (1976); *Chem. Ber.* 112, 363 (1979).
- [3] W. Bensmann, D. Fenske, *Angew. Chem.* 90, 488 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 462 (1978).
- [4] Raumgruppe P1;  $a = 1199.8(3)$ ,  $b = 1295.8(3)$ ,  $c = 1366.8(4)$  pm,  $\alpha = 65.65(2)$ ,  $\beta = 72.38(2)$ ,  $\gamma = 64.55(2)$ .  $Z = 1$ ;  $\rho_{\text{exp}} = 1.48$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.50$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu_{\text{Mo(K\alpha)}} = 7.9$  cm<sup>-1</sup>. Tieftemperaturnessung ( $-130$  °C), Syntax-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer, bis  $2\theta = 50^\circ$ ; 6132 Reflexe, davon 5380 mit  $I > 1.96\sigma(I)$ . Strukturlösung: Schweratommethode, anisotrope Verfeinerung aller Ortsparameter und Temperatursfaktoren,  $R_1 = 0.051$ ,  $R_2 = 0.047$ . In einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese konnten alle H-Lagen gefunden werden.
- [5] V. G. Andrianov, I. S. Akhrem, N. M. Chistovalova, Yu. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* 17, 135 (1976); zit. Lit.

#### Neue polycyclische Phosphane und Arsane: P<sub>11</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und As<sub>7</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Von Hans Georg von Schnerring, Dieter Fenske, Wolfgang Höhle, Michael Binnewies und Karl Peters<sup>1)</sup>

Aus dem Produktgemisch der Umsetzung von Na/K-Legierung mit weißem Phosphor und Chlortrimethylsilan in Monoglyme konnten Fritz und Hölderich<sup>[1]</sup> auch Derivate

polycyclischer Phosphane wie P<sub>7</sub>R<sub>3</sub>, P<sub>14</sub>R<sub>4</sub> und P<sub>13</sub>R<sub>5</sub> (R = SiMe<sub>3</sub>) mit Ausbeuten bis zu 40% P isolieren. Wir haben nun gefunden, daß die Reaktion der reinen Phosphide Na<sub>3</sub>P<sub>11</sub> und Cs<sub>3</sub>P<sub>11</sub> bzw. des Arsenids Rb<sub>3</sub>As<sub>7</sub> mit Chlortrimethylsilan in Toluol überraschend einfach und mit hoher Ausbeute zu P<sub>11</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und As<sub>7</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> führt.

P<sub>11</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: Aus 20 g Na<sub>3</sub>P<sub>11</sub><sup>[2]</sup> oder Cs<sub>3</sub>P<sub>11</sub><sup>[3,4]</sup>, unter Inertbedingungen zerkleinert und in O<sub>2</sub>-freiem Toluol suspendiert, entstehen bei Zugabe von überschüssigem Me<sub>3</sub>SiCl und Erhitzen unter Rückfluß und Röhren in 2 d tief gelborange Lösungen, aus denen sich NaCl bzw. CsCl abscheidet. Nach Filtrieren und Abziehen von Me<sub>3</sub>SiCl sowie der Hälfte des Toluols kristallisiert bei 0 °C P<sub>11</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in ca. 60% Ausbeute (bezogen auf P; nicht optimiert). – Bei der Herstellung von Na<sub>3</sub>P<sub>11</sub> und Cs<sub>3</sub>P<sub>11</sub> bildet sich oft auch Na<sub>3</sub>P<sub>7</sub> bzw. Cs<sub>3</sub>P<sub>7</sub><sup>[5]</sup>; in diesem Fall erhält man auch große Anteile an P<sub>7</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

As<sub>7</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: Etwa 30 g Rb<sub>3</sub>As<sub>7</sub><sup>[4]</sup> (im System Rb/As als RbAs<sub>2</sub> beschrieben<sup>[6]</sup>) werden analog, jedoch bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß umgesetzt. Es entsteht eine tiefrote Lösung, aus der nach 1 d nach Abtrennung von RbCl und Einengen auf 50% des Volumens As<sub>7</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bei 0 °C in 70% Ausbeute kristallisiert.

Das 4,7,11-Tris(trimethylsilyl)pentacyclo-[6.3.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecaphosphoran, P<sub>11</sub>R<sub>3</sub>, bildet hellgelbe, flache Rauten (linsenförmig), die sowohl unter der Mutterlauge als auch in isolierter Form wesentlich reaktiver sind (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>) als P<sub>7</sub>R<sub>3</sub>. Das Massenspektrum (QMS) bei 150 °C zeigt Fragmente, die sich um die Einheiten P<sub>2</sub> oder P<sub>4</sub> unterscheiden [m/e; Häufigkeit]: P<sub>11</sub>R<sub>3</sub><sup>+</sup> [560; 66], P<sub>9</sub>R<sub>3</sub><sup>+</sup> [498; 80], P<sub>7</sub>R<sub>3</sub><sup>+</sup> [436; 18], P<sub>7</sub>R<sub>2</sub><sup>+</sup> [363; 77], P<sub>3</sub>R<sub>3</sub><sup>+</sup> [312; 20], P<sub>5</sub>R<sub>2</sub><sup>+</sup> [361; 100], P<sub>4</sub>R<sub>2</sub><sup>+</sup> [270; 30], PR<sub>3</sub><sup>+</sup> [250; 45], P<sub>3</sub>R<sub>2</sub><sup>+</sup> [239; 95], P<sub>2</sub>R<sub>2</sub><sup>+</sup> [208; 95]. Von diesen erscheint uns P<sub>9</sub>R<sub>3</sub><sup>+</sup> als mögliches Derivat eines P<sub>6</sub>-Prismas<sup>[5]</sup> bemerkenswert; es wurde auch schon von Fritz und Hölderich beobachtet<sup>[1]</sup>. Bei T > 200 °C fanden wir auch kleine Anteile eines P<sub>16</sub>R<sub>2</sub><sup>+</sup> [m/e = 642]. P<sub>11</sub>R<sub>3</sub> kristallisiert monoklin in P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14) mit  $a = 1912.8(8)$ ,  $b = 1137.8(5)$ ,  $c = 1227.3(9)$  pm,  $\beta = 90.73(4)$ °,  $Z = 4$ . Die Strukturbestimmung ist noch unvollständig, da sich die isolierten Kristalle schnell zersetzen. Die Molekülstruktur ist jedoch gesichert (390 hkl; R = 0.15). Es liegen die asymmetrisch substituierten Enantiomere des „Ufosan“-Polycyclus P<sub>11</sub><sup>3-2</sup> mit mittleren Abständen P–P = 221.5 pm vor (Abb. 1, oben).

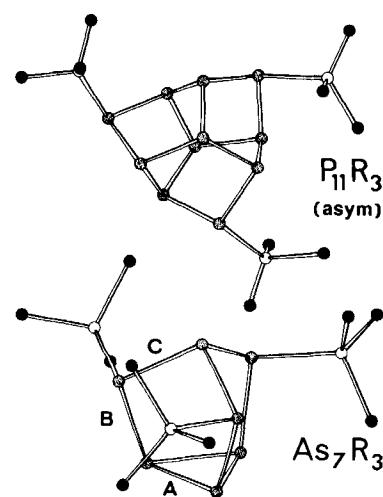


Abb. 1. Strukturen des silylsubstituierten polycyclischen Undecaphosphans P<sub>11</sub>R<sub>3</sub> und Heptaarsans As<sub>7</sub>R<sub>3</sub> (R = SiMe<sub>3</sub>).

Das 3,5,7-Tris(trimethylsilyl)tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptaarsan, As<sub>7</sub>R<sub>3</sub>, bildet hellgelbe, bis 2 mm lange rhomboedrische Kri-

[\*] Prof. Dr. H. G. von Schnerring, Dr. W. Höhle, Dr. K. Peters

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Priv.-Doz. Dr. D. Fenske, Dr. M. Binnewies  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster