

- [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. Bykhovskiy, N. I. Zaitseva, V. N. Bukin, *ibid.* 1977, 2217; b) R. Deeg, H. P. Kriemler, K. H. Bergmann, G. Müller, Hoppe-Seyler's 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. Shoolery, J. Am. Chem. Soc. 100, 316, 7987 (1978).
- [3] V. Ya. Bykhovskiy, N. I. Zaitseva, N. V. Bukin, Dokl. Akad. Nauk SSSR 224, 1431 (1975); V. Ya. Bykhovskiy, N. I. Zaitseva, A. V. Umrikhina, A. N. Yavorskaya, Prikl. Biokhim. Mikrobiol. 12, 825 (1976); A. R. Battersby, E. McDonald, M. Thompson, V. Ya. Bykhovskiy, 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. Bykhovskiy, 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. J. 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. Curroll, 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-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. Löliger, 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 Liebig's 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

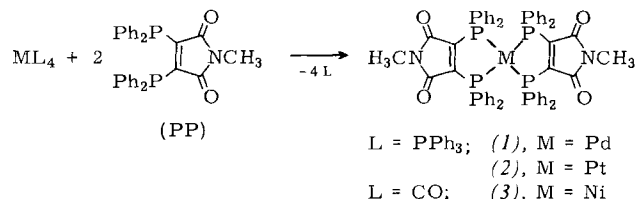
Von Walter Bensmann und Dieter Fenske^[*]

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^[1]. 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^[2]. Die magnetischen Messungen, ESR-Spektren sowie die Bindungslängen- 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 M¹⁺ und (PP)⁻ als Radikalanionenligand entsteht. Auch bei der Umsetzung von Nickelocen mit (PP) wurde (PP) intermediär zu einem komplexgebundenen Radikalanion, bei dem sich aber in einer Folgereaktion eine C₅H₅-Gruppe in eine der PC-Bindungen einschleibt^[3].

[*] 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 νCO-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 νCO-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 Radikalanionen geworden sind. Das ESR-Spektrum von (1) bestätigt dies. In C₂H₄Cl₂-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 CH₃-Gruppe. Die Kopplungskonstanten (a_P = 9,60, a_N = 3,0, a_C = 0,68 G) kommen den für (PP)Mn(CO)₄ und (PP)⁻K⁺ gefundenen Werten^[2] sehr nahe. Eine Kopplung des Elektrons mit Pd ist nicht nachweisbar.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[4] 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 planar-quadratisch 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^[5]. Dies bedeutet, daß im Verlauf der Reaktion das in Pd(PPh₃)₄^[5] tetraedisch 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

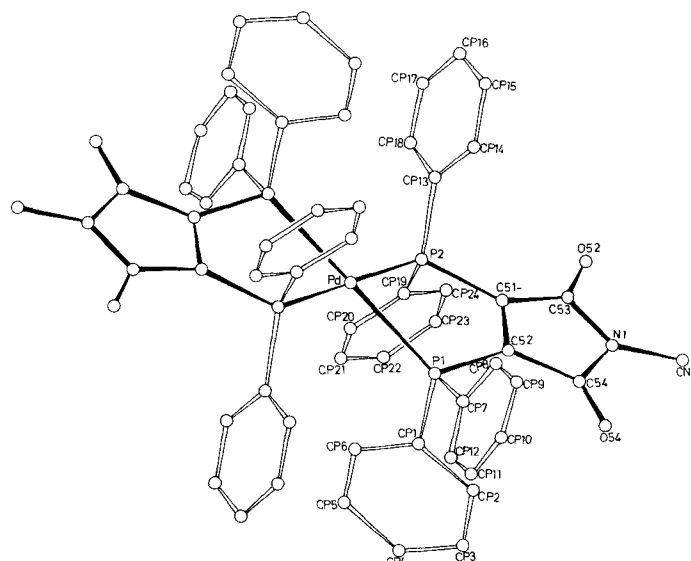


Abb. 1. Molekülstruktur des Palladiumkomplexes (1) im Kristall.

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^[2], z. B. ist der Abstand C51–C52 mit 139 pm deutlich länger als die entsprechende CC-Doppelbindung in (PP)Fe(CO)₃ (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)₃ und (PP)Mn(CO)₄ hervor, daß niedrige π^* -Acceptor-niveau des Liganden (PP) eine Elektronenübertragung vom Pd und Pt zum konjugierten 6π -System des Maleinsäurederivats ermöglichen. Daher ist (1) besser als Pd²⁺[(PP)[–]]₂ anzusehen, was auch seinen Ausdruck in der für Pd²⁺ 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(PPh₃)₄ und 0.83 g (1.87 mmol) des Bisphosphan-Liganden werden bei Raumtemperatur in 40 ml C₂H₄Cl₂ 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(PPh₃)₄ und 0.77 g (1.61 mmol) Ligand (PP).

Synthese von (3): Zu 1.61 g (2.0 mmol) (PP)Ni(CO)₂ 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)₄ mit (PP) erhalten werden.

Eingegangen am 9. Februar 1979 [Z 274a]

- [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 P $\bar{1}$; $a = 1199.8(3)$, $b = 1295.8(3)$, $c = 1366.8(4)$ pm, $\alpha = 65.65(2)$, $\beta = 72.38(2)$, $\gamma = 64.55(2)$, $Z = 1$; $\rho_{\text{exp}} = 1.48$, $\rho_{\text{het}} = 1.50$ g/cm³; μ Mo(K α) = 7.9 cm^{–1}. Tieftemperaturmessung (–130 °C), Syntex-P₂-Diffraktometer, bis $2\theta = 50^\circ$; 6132 Reflexe, davon 5380 mit $I > 1.96\sigma(I)$. Strukturlösung: Schweratommethode, anisotrope Verfeinerung aller Ortsparameter und Temperaturfaktoren, $R_1 = 0.051$, $R_2 = 0.047$. 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: P₁₁(SiMe₃)₃ und As₇(SiMe₃)₃

Von Hans Georg von Schnering, Dieter Fenske, Wolfgang Hönle, Michael Binnewies und Karl Peters^[*]

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

polycyclischer Phosphane wie P₇R₃, P₁₄R₄ und P₁₃R₅ (R = SiMe₃) mit Ausbeuten bis zu 40% P isolieren. Wir haben nun gefunden, daß die Reaktion der reinen Phosphide Na₃P₁₁ und Cs₃P₁₁ bzw. des Arsenids Rb₃As₇ mit Chlortrimethylsilan in Toluol überraschend einfach und mit hoher Ausbeute zu P₁₁(SiMe₃)₃ und As₇(SiMe₃)₃ führt.

P₁₁(SiMe₃)₃: Aus 20 g Na₃P₁₁^[2] oder Cs₃P₁₁^[3,4], unter Inertbedingungen zerkleinert und in O₂-freiem Toluol suspendiert, entstehen bei Zugabe von überschüssigem Me₃SiCl und Erhitzen unter Rückfluß und Rühren in 2 d tief gelb-orange Lösungen, aus denen sich NaCl bzw. CsCl abscheidet. Nach Filtrieren und Abziehen von Me₃SiCl sowie der Hälfte des Toluols kristallisiert bei 0 °C P₁₁(SiMe₃)₃ in ca. 60% Ausbeute (bezogen auf P; nicht optimiert). – Bei der Herstellung von Na₃P₁₁ und Cs₃P₁₁ bildet sich oft auch Na₃P₇ bzw. Cs₃P₇^[5]; in diesem Fall erhält man auch große Anteile an P₇(SiMe₃)₃.

As₇(SiMe₃)₃: Etwa 30 g Rb₃As₇^[4] (im System Rb/As als RbAs₂ beschrieben^[6]) 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 As₇(SiMe₃)₃ bei 0 °C in 70% Ausbeute kristallisiert.

Das 4,7,11-Tris(trimethylsilyl)pentacyclo-[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecaphosphan, P₁₁R₃, bildet hellgelbe, flache Rauten (linsenförmig), die sowohl unter der Mutterlauge als auch in isolierter Form wesentlich reaktiver sind (H₂O, O₂) als P₇R₃. Das Massenspektrum (QMS) bei 150 °C zeigt Fragmente, die sich um die Einheiten P₂ oder P₄ unterscheiden [m/e ; Häufigkeit]: P₁₁R₃⁺ [560; 66], P₉R₃⁺ [498; 80], P₇R₃⁺ [436; 18], P₇R₂⁺ [363; 77], P₃R₃⁺ [312; 20], P₅R₂⁺ [361; 100], P₄R₂⁺ [270; 30], PR₃⁺ [250; 45], P₃R₂⁺ [239; 95], P₂R₂⁺ [208; 95]. Von diesen erscheint uns P₉R₃⁺ als mögliches Derivat eines P₆-Prismas^[5] bemerkenswert; es wurde auch schon von Fritz und Hölderich beobachtet^[1]. Bei T > 200 °C fanden wir auch kleine Anteile eines P₁₆R₂⁺ [$m/e = 642$]. P₁₁R₃ kristallisiert monoklin in P2₁/c (Nr. 14) mit $a = 1912.8(8)$, $b = 1137.8(5)$, $c = 1227.3(9)$ pm, $\beta = 90.73(4)^\circ$, $Z = 4$. 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 P₁₁^{3–[2]} mit mittleren Abständen P–P = 221.5 pm vor (Abb. 1, oben).

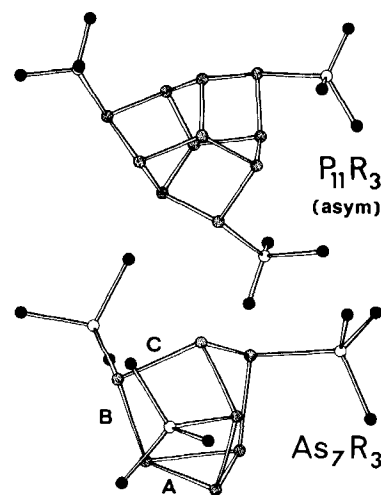


Abb. 1. Strukturen des silylsubstituierten polycyclischen Undecaphosphans P₁₁R₃ und Heptaarsans As₇R₃ (R = SiMe₃).

Das 3,5,7-Tris(trimethylsilyl)tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptaarsan, As₇R₃, bildet hellgelbe, bis 2 mm lange rhomboedrische Kri-

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. W. Hönle, 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