

Die Strukturen von **2** und **5** wurden durch Elektronenbeugung bestimmt. **2** und **5** haben planare S_2NX -Gerüste mit großen SNS-Winkeln ($134.8 \pm 1^\circ$ bzw. $138.3 \pm 1.0^\circ$). Die SN-Abstände werden mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten länger, z. B. $2 < 5 < F_3SNF_2^{[5]}$, sind jedoch in allen Fällen kürzer als der Schomaker-Stevenson-Wert (1.74 Å). Die mittleren SF-Abstände zeigen den entgegengesetzten Trend. Die beiden letztgenannten Befunde können qualitativ durch ein einfaches elektrostatisches Modell erklärt werden.

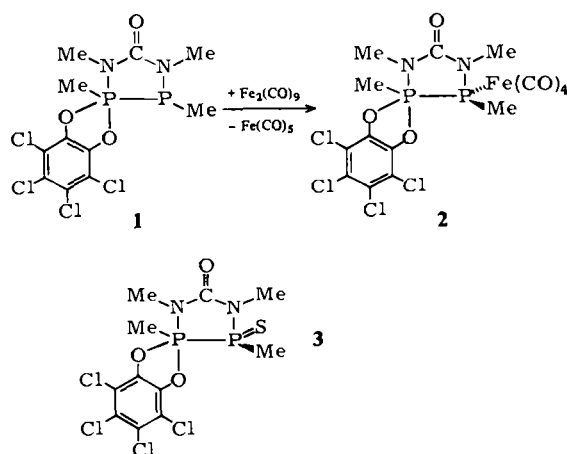
Eingegangen am 7. Dezember 1981 [Z 78b]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 834–845

- [1] A. F. Clifford, H. K. El-Shamy, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 1953, 2372; E. A. Tyczkowski, L. A. Bigelow, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 3523; R. D. Dresdner, J. A. Young, *ibid.* 81 (1959) 574.
[2] H. L. Roberts, *J. Chem. Soc.* 1960, 2774.
[3] H. Oberhammer, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 90 (1978) 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 69; *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1435.
[4] A. Waterfeld, R. Mews, *Angew. Chem.* 94 (1982) 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 5.
[5] J. Haase, H. Oberhammer, W. Zeil, O. Glemser, R. Mews, *Z. Naturforsch.* A 26 (1971) 1333.

Synthese und Struktur des ersten Übergangsmetall-Komplexes einer Phosphorverbindung mit direkter $\lambda^3P-\lambda^5P$ -Bindung

Von John W. Gilje, William S. Sheldrick,
Norbert Weferling und Reinhard Schmutzler*

Komplexverbindungen des dreifach koordinierten Phosphors mit Übergangsmetallen sind seit langem und in großer Zahl bekannt, solche von $\lambda^3P-\lambda^3P$ -Diphosphanen hingegen selten, und es gibt nur ein Beispiel für einen Komplex, bei dem der freie Ligand eine $\lambda^4P-\lambda^3P$ -Struktureinheit aufweist^[3]. Wir untersuchten nun die Donoreigenschaften der von uns hergestellten $\lambda^5P-\lambda^3P$ -Diphosphorverbindung **1**^[4]. Die ersten Beispiele dieser neuen Verbindungsklasse wurden erst vor kurzem synthetisiert und strukturell charakterisiert^[5]. Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen **1** mit $Fe_2(CO)_9$ bildet sich quantitativ der Tetracarbonyleisenkomplex **2** (Fig. 1).



[*] Prof. Dr. R. Schmutzler, Dr. N. Weferling
Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig
Prof. Dr. J. W. Gilje
Department of Chemistry, University of Hawaii
Honolulu, Hawaii 96822 (USA)
Dr. W. S. Sheldrick
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

2 ist gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit stabil. Eine Röntgenstrukturanalyse von **2** ergab, daß dieses ungewöhnliche Molekül sowohl ein pentakoordiniertes Metall (Fe) als auch ein pentakoordiniertes Nichtmetall (P2) enthält. Dabei ist das Eisenatom trigonal-bipyramidal, P2 hingegen weitgehend quadratisch-pyramidal koordiniert.

Die beiden Winkel O1P2P1 und O2P2N2 ($150.8(1)$ bzw. $151.7(1)^\circ$) kommen den für eine quadratische Pyramide erwarteten (150°) sehr nahe. Die unterschiedlich langen Bindungen P2O1 (169.8(3) pm) und P2O2 (173.5(2) pm) deuten allerdings auf einen gewissen trigonal-bipyramidalen Charakter für P2 hin; die Analyse der Interplanarwinkel ergibt, daß in **2** der quadratisch-pyramidale Charakter von P2 mehr als 80% beträgt. Dagegen zeigt **3** nur eine ca. 56proz. C_{2v} -Verzerrung in Richtung dieser Geometrie^[9].

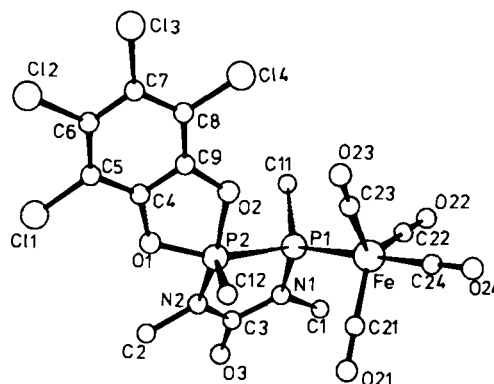


Fig. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 175, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der Winkel SP1P2 in **3** ist mit $112.8(1)^\circ$ wesentlich kleiner als der Winkel FeP1P2 in **2** ($120.3(1)^\circ$). Es ist möglich, daß die unterschiedliche Koordination an P2 in **2** und **3** ihre Ursachen in sterischen Wechselwirkungen, z. B. zwischen C12 und Atomen der $Fe(CO)_4$ -Gruppe, hat. Der Abstand P1P2 (224.5(1) pm) in **2** liegt im erwarteten Bereich (218–225 pm). Wie in **3** sind die beiden Methylgruppen C11 und C12 auch in **2** *trans*-ständig.

Eingegangen am 15. Juli 1981 [Z 75]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 907–912

- [3] G. Bergerhoff, O. Hammes, D. Hass, *Acta Crystallogr.* B 35 (1979) 181.
[4] N. Weferling, W. S. Sheldrick, R. Schmutzler, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 167.
[5] H. W. Roesky, K. Ambrosius, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* 112 (1979) 1365; H. W. Roesky, K. Ambrosius, M. Banek, W. S. Sheldrick, *ibid.* 113 (1980) 1847.
[9] D. Schomburg, N. Weferling, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 609.

Unsymmetrische Allylgruppenübertragung bei der Reaktion von $(\eta^3-C_3H_5)_2Ml$ ($M = Pd, Ni$) mit Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid**

Von Dieter Fenske* und Petra Stock

Phosphino-Derivate des Maleinsäureanhydrids können mit Übergangsmetallen Komplexe bilden, in denen das

[*] Prof. Dr. D. Fenske, P. Stock
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.