

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.

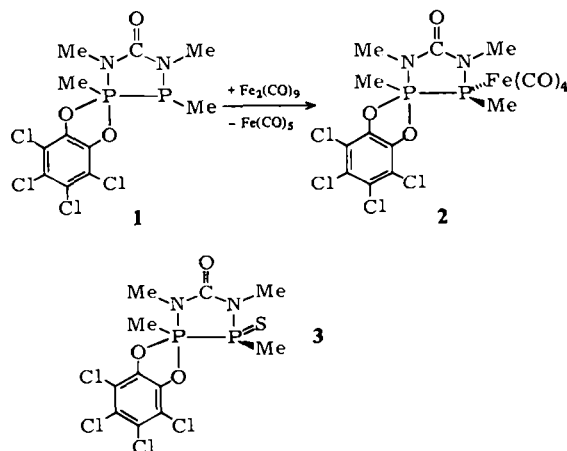
Eingegangen am 7. Dezember 1981 [Z 78b]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 834–845

- [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].

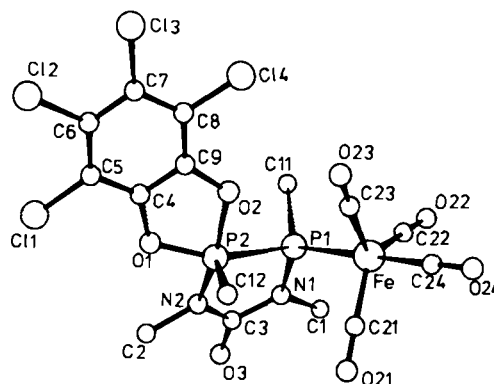


Fig. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 175, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

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 $(\eta^3-C_3H_5)_2M$ ($M = Pd, Ni$) mit Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid**

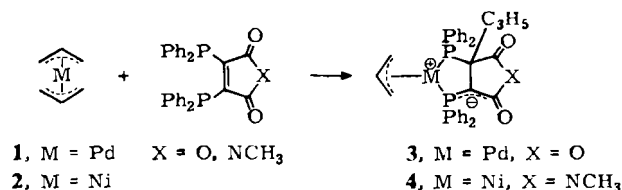
Von Dieter Fenske* und Petra Stock

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.

Metall formal mehr als 18 Valenzelektronen hat^[1,3]. Diese Verbindungen neigen teilweise zu Folgereaktionen^[4-6]. Wir berichten nun über die Reaktion der Bis(η^3 -allyl)komplexe von Pd und Ni 1 bzw. 2 mit Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid bzw. -*N*-methylimid. Dabei reagieren 1 und 2 mit den Maleinsäure-Derivaten unter Übertragung einer π -gebundenen C_3H_5 -Gruppe zu den diamagnetischen Verbindungen 3 bzw. 4.



ESR-spektroskopisch kann bei diesen Umsetzungen als Intermediat ein kurzlebiges Radikal nachgewiesen werden, das nach der Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums und nach den Kopplungskonstanten ein Maleinsäure-Derivat sein muß. Nach einer Röntgen-Strukturanalyse von 3 (Fig. 1) ist Pd an zwei PPh₂-Gruppen und *trihapto* an eine C_3H_5 -Gruppe gebunden. Wegen der Allylgruppe an C51 ist der Komplex chiral. Die beiden Elektronen der Doppelbindung im freien Maleinsäure-Derivat sind im Komplex formal an C52 lokalisiert; die Ladung des so entstandenen Carbanions wird durch die von Pd¹⁺ kompensiert. Spektroskopische Daten (³¹P-NMR: $\delta = -19.2$ und -66.0 ; IR (KBr): $\nu(CO) = 1756$ und 1705 cm^{-1}) und Bindungslängen deuten jedoch auf eine Delokalisierung des freien Elektronenpaares auf die benachbarte CO- und PPh₂-Gruppe hin.

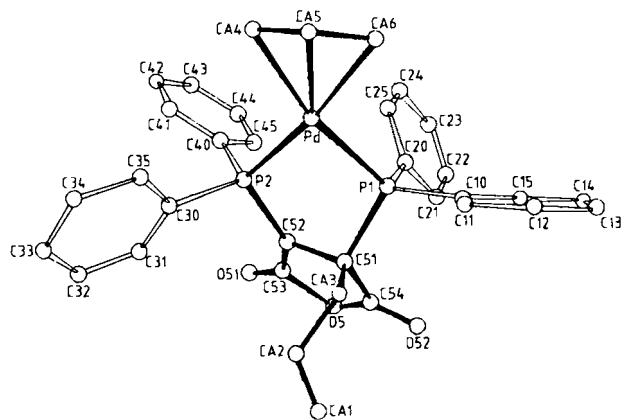


Fig. 1. Molekülstruktur von 3 im Kristall.

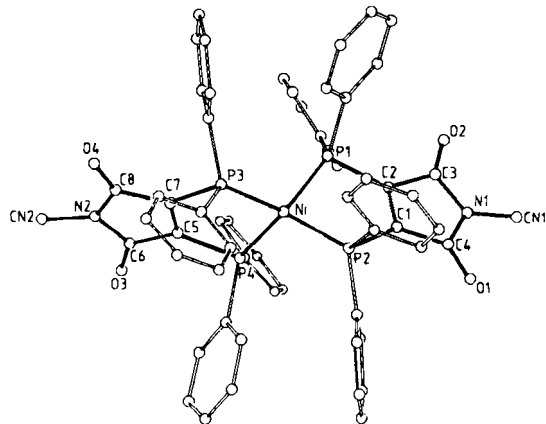


Fig. 2. Molekülstruktur von 5 im Kristall.

Bei der Umsetzung von $[(\eta^3-C_3H_5)_2Ni]$ mit Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-*N*-methylimid entsteht neben 4 der Nickelkomplex 5, in dem beide $\eta^3-C_3H_5$ -Gruppen gegen Bis(diphenylphosphino)-Liganden ausgetauscht sind. Eine Röntgen-Strukturanalyse von 5 (Fig. 2) zeigt, daß Ni verzerrt-tetraedrisch von vier PPh₂-Gruppen koordiniert ist.

Eingegangen am 25. Juni 1981,
in erweiterter Fassung am 11. März 1982 [Z 73]
Das vollständige Manuskript dieser Zurschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 862-868

- [1] D. Fenske, *Angew. Chem.* 88 (1976) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 381.
- [3] D. Fenske, A. Christidis, *Angew. Chem.* 93 (1981) 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 129.
- [4] W. Bensmann, D. Fenske, *Angew. Chem.* 90 (1978) 488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 462.
- [5] D. Fenske, A. Christidis, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 518.
- [6] D. Fenske, K. Brandt, P. Stock, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 768.

Einfluß der Ringgröße von Cycloalkenen auf das Aktivierungsvolumen ihrer Hochdruck-Copolymerisation mit Maleinsäureanhydrid

Von Gérard Jenner*, Mohamed Kellou und Mihalis Papadopoulos

Kürzlich berichteten wir über kinetische Untersuchungen der radikalischen Hochdruck-Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit mono- und polysubstituierten Alkenen^[3], wobei wir die Veränderung des Aktivierungsvolumens ΔV^\ddagger in Abhängigkeit von der Raumerfüllung der Substituenten (Alkyl oder Aryl) am Reaktionszentrum des Alkens studierten. Wir führten einen neuen Parameter, das *sterische Aktivierungsvolumen* ΔV_σ^\ddagger , ein, der von Art und Ausmaß der Substitution am Reaktionszentrum abhängt; ΔV_σ^\ddagger läßt sich verwenden, um sterische Effekte bei Reaktionsreihen vorherzusagen.

Cycloalkene können als einfache nicht-terminale Alkene betrachtet werden, deren Reaktivität im wesentlichen von sterischen Faktoren beeinflusst wird. Da ΔV^\ddagger bei der Hochdruck-Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit Cyclohexen stärker negativ ist als erwartet^[4], untersuchten wir mögliche Veränderungen von ΔV^\ddagger dieser Reaktion in Abhängigkeit von der Ringgröße des Cycloalkens.

Tabelle 1 zeigt, daß sich ΔV^\ddagger in der Tat mit der Ringgröße ändert, obwohl der Mechanismus der Copolymerisation immer gleich ist^[3,4]; diese Änderung dürfte hauptsächlich auf der Ringspannung und der sterischen Hinderung durch das Ringgerüst beruhen.

Das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger läßt sich als Summe formulieren^[3], im vorliegenden Falle als

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V_0^\ddagger + \Delta V_\sigma^\ddagger + \Delta V_\tau^\ddagger$$

ΔV_0^\ddagger ist das Aktivierungsvolumen der Standardreaktion (Maleinsäureanhydrid + Ethen: $-14\text{ cm}^3/\text{mol}$) und ΔV_σ^\ddagger das sterische Aktivierungsvolumen^[3]. ΔV_τ^\ddagger soll *Spannungsaktivierungsvolumen* genannt werden; es gibt den Anteil am Gesamtaktivierungsvolumen wieder, der von der Ringspannung herrührt. ΔV_τ^\ddagger hängt mit einem „engeren“ Übergangszustand zusammen, der aus sterischen Wechsel-

[*] Prof. Dr. G. Jenner, Dr. M. Kellou, Dr. M. Papadopoulos
Laboratoire de Chimie Organique Appliquée (ERA CNRS 826)
École Nationale Supérieure de Chimie
1, rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)