

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.

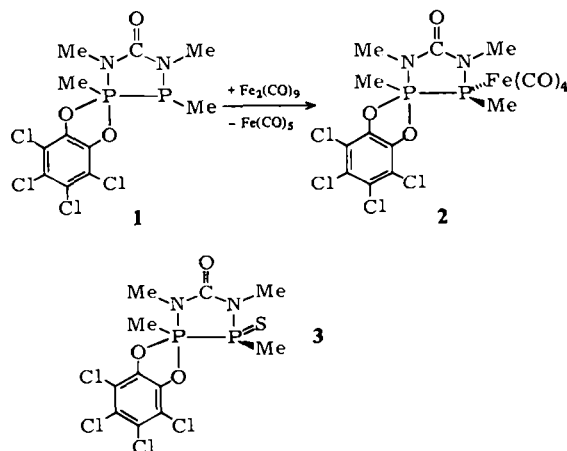
Eingegangen am 7. Dezember 1981 [Z 78b]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 834–845

- [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<sup>[3]</sup>. Wir untersuchten nun die Donoreigenschaften der von uns hergestellten  $\lambda^5P-\lambda^3P$ -Diphosphorverbindung **1**<sup>[4]</sup>. Die ersten Beispiele dieser neuen Verbindungsklasse wurden erst vor kurzem synthetisiert und strukturell charakterisiert<sup>[5]</sup>. 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 ( $150^\circ$ ) 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<sup>[9]</sup>.

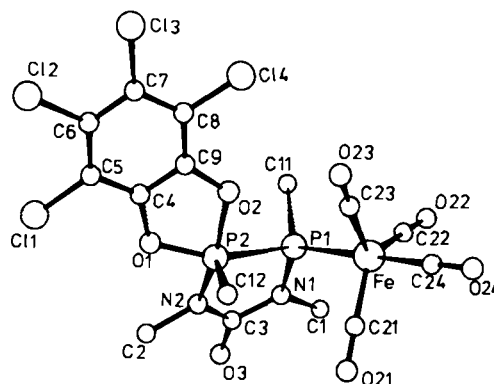


Fig. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 175, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

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.