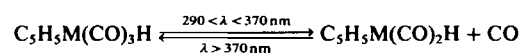


- [3] Solvolyse tertiärer Halogenide mit Zn-Salzen: a) S. Anandaraman, K. N. Gurudutt, C. P. Natarajan, B. Ravindranath, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2189; b) K. N. Gurudutt, B. Ravindranath, S. Srinivas, *Tetrahedron* 38 (1982) 1843.
- [4] Selektive Reduktion tertiärer, benzyliischer und allyliischer Halogenide: H. Toi, Y. Yamamoto, A. Sonoda, S.-I. Murahashi, *Tetrahedron* 37 (1981) 2261, zit. Lit.
- [5] Das Allylbromid **10** wird mit $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ in Dimethoxyethan ohne Polymerisation reduziert (60% Umsatz in 24 h).

Photolyse der Cyclopentadienyl(hydrido)komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in Matrix und in Lösung; Charakterisierung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{H}]_2$ und $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{H}]_2$ **

Von Helmut G. Alt*, Khalil A. Mahmoud und Antony J. Rest

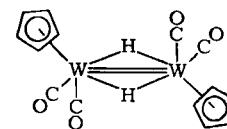
Die Dissoziationsenergie für Übergangsmetall-Wasserstoff-Bindungen ist beachtlich höher als für entsprechende Übergangsmetall-Kohlenstoff-Einfachbindungen^[1]. Daher ist bei der Photolyse von Carbonyl-Hydrido-Komplexen zunächst die Abspaltung von Carbonylliganden unter Bildung hochreaktiver Hydridokomplexfragmente zu erwarten. Wir haben die Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in Lösung bestrahlt ($\lambda > 300 \text{ nm}$) und die Reaktionsprodukte isoliert. Zur Klärung der Primärschritte wurde die Photolyse auch in Gasmatrixen ($\text{Ar}, \text{CH}_4, \text{N}_2, \text{CO}$) bei 12 K durchgeführt; die Photolyseprodukte wurden IR-spektroskopisch charakterisiert. Mit Ausnahme der CO-Matrix läßt sich in allen übrigen Fällen als erster Schritt der Photoreaktion die Abspaltung eines CO-Liganden und die Bildung des 16e-Fragments $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{H}$ nachweisen.



[z. B. $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$: $\nu(\text{CO}) = 2025.5, 1939.5, 1935.1 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}} = 305 \text{ nm}$; $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{H}$: $\nu(\text{CO}) = 1956.4, 1872.0 \text{ cm}^{-1}$; freies CO: $\nu(\text{CO}) = 2138.0 \text{ cm}^{-1}$; in Argonmatrix bei 12 K]. Die Reaktion ist umkehrbar, wenn nach dem ersten Schritt sichtbares Licht ($\lambda > 370 \text{ nm}$) eingestrahlt wird. Die Fragmente $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{H}$ können durch Liganden L in der Matrix ($\text{L} = \text{N}_2, \text{C}_2\text{H}_4, {}^{13}\text{CO}$) oder in Lösung ($\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{THF}, \text{PMe}_3$) stabilisiert werden, wobei *cis/trans*-Isomere $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2(\text{L})\text{H}$ entstehen^[3]. In der CO-Matrix bei 12 K beobachteten wir ferner die Bildung der Radikale $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3$ und CHO ^[4], was auf die photoinduzierte Spaltung der Metall-Wasserstoff-Bindung hindeutet.

Die Photolyse der drei Carbonyl-Hydrido-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; ca. 2 mmol in 300 mL Pentan) bei 15 °C führt zu verschiedenartigen Produkten: Das gelbe, sehr luftempfindliche $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ wird in 20 min vollständig in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ umgewandelt, wobei CO und H_2 entweichen; ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion in $[\text{D}_8]\text{-Toluol}$ bei -40 °C ließ keinerlei Zwischenstufen erkennen. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ ist wesentlich lichtbeständiger als das Cr-Derivat; die vollständige photoinduzierte Dehydrierung dauert ca. 3 h, als Hauptprodukt konnte $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ neben sehr wenig

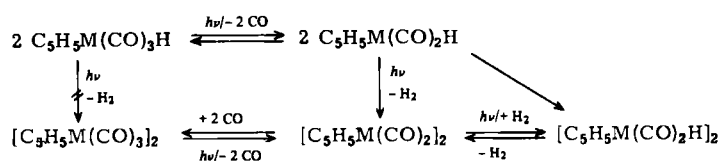
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ isoliert werden. Das farblose $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ reagiert während 5 h bei UV-Lichteinwirkung nur zu ca. 80%; in der braunen Reaktionslösung befindet sich vorwiegend $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2]_2$ neben sehr wenig $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$, Hauptprodukt ist aber ein dunkelbrauner Niederschlag [Zers. 115 °C (unter N_2); Ausbeute ca. 55%], dessen IR-, NMR- und Massenspektren für einen Zweikernkomplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{H}]_2$ sprechen [MS: m/z 612 (M^+) bezogen auf ${}^{184}\text{W}$]. Für den in Lösung zersetzlichen Komplex schlagen wir die Struktur



vor. Die beiden verbrückenden Hydridoliganden lassen sich im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum [$\delta(\text{WHW}) = -13.24$, $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$, -30 °C] anhand der Intensität der Wolframsatelliten [$J(\text{W}, \text{H}) = 83.1 \text{ Hz}$; 24% der Signalintensität] eindeutig nachweisen. Die C_5H_5 -Liganden zeigen nur ein einziges Singulettssignal ($\delta = 6.14$). Im IR-Spektrum bestätigt das Auftreten von nur zwei CO-Banden (1930 und 1860 cm^{-1} , in Toluol) den symmetrischen Aufbau des Zweikernkomplexes. Vergleichsdaten sind für den Osmiumkomplex $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Os}(\text{CO})_2\text{H}]_2$ bekannt^[7].

Die Photolyse des Pentamethylcyclopentadienyl-Derivats $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{H}$ in Pentanlösung verläuft analog: Als Hauptprodukt wird der rotbraune Komplex $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{H}]_2$ mit Toluol von der Chromatographiesäule eluiert [$\text{Fp} > 300$ °C; Ausbeute 65%. IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 1920, 1848 \text{ cm}^{-1}$; ${}^1\text{H}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{-Aceton}$): $\delta = 1.85$ (s, 15), -9.30 (s, 1), $J(\text{W}, \text{H}) = 82.8 \text{ Hz}$; ${}^{13}\text{C}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{-Aceton}$): $\delta = 102.3$ (C_5), 9.9 (Me_5), 225.1 (CO); MS: m/z 752 (M^+) bezogen auf ${}^{184}\text{W}$]. Die beiden diamagnetischen Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{H}]_2$ und $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{H}]_2$ sind die ersten zweifach hydridoverbrückten Neutralkomplexe, die formal eine $\text{W}=\text{W}$ -Bindung aufweisen.

Wir nehmen an, daß die Photolyse der Edukte $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ in Lösung nach



$\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$

abläuft. Das zunächst erzeugte Fragment $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{H}$ erfährt vorwiegend eine photoinduzierte Dehydrierung, wobei die entstandenen Radikale zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2]_2$ dimerisieren, das seinerseits photochemisch Wasserstoff addiert. Diese Annahme wird durch das Experiment gestützt: $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ nimmt unter UV-Bestrahlung sehr schnell Wasserstoff auf und bildet das 1:1-Addukt $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{H}]_2$ [IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 1929, 1858 \text{ cm}^{-1}$; ${}^1\text{H}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{-Aceton}$): $\delta = 1.90$ (Me), -10.01 (MoHMo)], das bei der Photolyse von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ nicht nachgewiesen werden konnte. Da bei der Photolyse von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ sowie $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ in Lösung nur $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ bzw. $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ gefunden werden, ist eine direkte photoinduzierte Dehydrierung des Edukts auszuschließen. Im Gegensatz zu den Mo- und W-Derivaten sind $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ und $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ nicht im-

[*] Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth
Dr. A. J. Rest, K. A. Mahmoud
Department of Chemistry, The University
Southampton, SO9 5NH (England)

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

stande, unter Normaldruck Kohlenmonoxid zu addieren^[10].

Eingegangen am 25. Februar,
in veränderter Fassung am 8. April 1983 [Z 289]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 803–811

- [1] J. A. Connor, M. T. Zafarani-Moattar, J. Bickerton, N. I. El Saied, S. Suradi, R. Carson, G. Al Takhin, H. A. Skinner, *Organometallics* 1 (1982) 1166; J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 238.
[3] K. A. Mahmoud, A. J. Rest, H. G. Alt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
[4] K. A. Mahmoud, A. J. Rest, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 246 (1983) C 37.
[7] J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3722.
[10] D. S. Ginley, C. R. Bock, M. S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta* 23 (1977) 85.

Azatriphosphetidine als Cyclotrimere eines Iminophosphans – Synthese und Kristallstruktur**

Von Edgar Niecke*, Reinhold Rüger, Bernt Krebs und Mechthild Dartmann

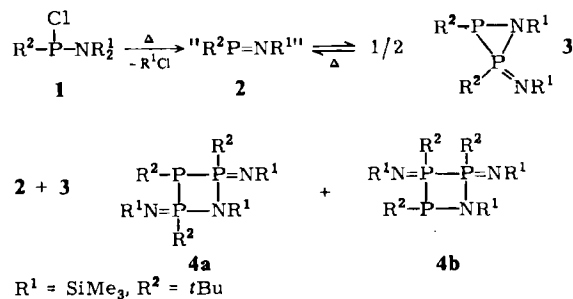
Professor Ulrich Wannagat zum 60. Geburtstag gewidmet

Für die beim Übergang vom Methylenphosphan A zum Iminophosphan B aufgrund des Grenzorbtalmodells postulierte Orbitalkreuzung [A: HOMO = $\pi_{(P-C)}$ /LUMO = $\pi_{(P-C)}^*$, B: HOMO = $\sigma_{(P)}$ /LUMO = $\pi_{(P-N)}^*$]^[1a] haben wir mit der reversiblen Bildung eines Iminophosphans aus seinem durch [2 + 1]-Cycloaddition entstandenen Dimer eine experimentelle Stütze gefunden^[1b].



Die „carbenähnlichen“^[2] Iminophosphane sollten sich durch Insertionsreaktionen als Synthesebausteine für Phosphorheterocyclen benutzen lassen.

Wie wir nun fanden, reagiert das durch Chlor(trimethyl)silan-Eliminierung aus 1 leicht erhältliche Azadi-phosphiran 3^[3a] bei 140 °C unter Insertion des intermediär entstehenden *tert*-Butyl(trimethylsilylimino)phosphans 2 zu den beiden Isomeren 4a und 4b mit dem bisher unbekannten Azatriphosphetidin-Gerüst.



Die bevorzugte Bildung von 4a (4a : 4b = 6 : 1) und somit Insertion von 2 in die $^3\lambda$ -PN-Bindung von 3 spricht für

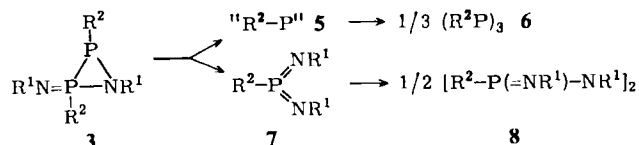
[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. R. Rüger
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 86 40, D-4800 Bielefeld 1

Prof. Dr. B. Krebs, M. Dartmann
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Correnstraße 36, D-4400 Münster

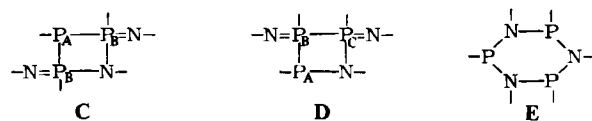
[**] 24. Mitteilung über Phosphazene der Koordinationszahl 2 und 3. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 23. Mitteilung: [1b].

den elektrophilen Charakter des „Carben-Analogons“ 2, wie er auch aufgrund theoretischer Studien vorhergesagt wird^[3b].

Nebenprodukte der Reaktion (<25%) sind das durch Fragmentierung aus 3 hervorgehende Cyclotriphosphan 6^[3c] sowie *cis*- und *trans*-Diazadiphosphetidin 8^[3d] als stabile Oligomere des *tert*-Butylphosphandiyls 5 bzw. *tert*-Butylbis(trimethylsilylimino)phosphorans 7^[3d].



Das rein isolierbare 4a ist ein oxidationsempfindlicher, kristalliner Feststoff, dessen Zusammensetzung durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung^[4] gesichert ist. Seine Konstitution sowie die von 4b als 1,2 λ^5 ,3,4 λ^5 -Azatriphosphetidin (C) bzw. 1,2 λ^5 ,3 λ^5 ,4-Azatriphosphetidin (D) – Isomere des Cyclo- λ^3 -triphosphazan-Systems (E) – ergibt sich aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, das ein typisches AB₂- bzw. ABC-Spinsystem zeigt: $\delta_A = 14.2$, $\delta_B = -3.7$; $J_{AB} = 174.0$ Hz bzw. $\delta_A = 90.5$, $\delta_B = 11.9$, $\delta_C = 23.3$; $J_{AB} = 153.0$, $J_{BC} = 148.0$, $J_{AC} = 9.3$ Hz.



Die Konfiguration von 4a mit *trans/trans*-Anordnung der *tert*-Butylgruppen am λ^5 -Phosphoratom gegenüber dem Substituenten am λ^3 -Phosphoratom in einem nahezu planaren Vierring wurde durch Röntgen-Strukturanalyse bewiesen (Fig. 1).

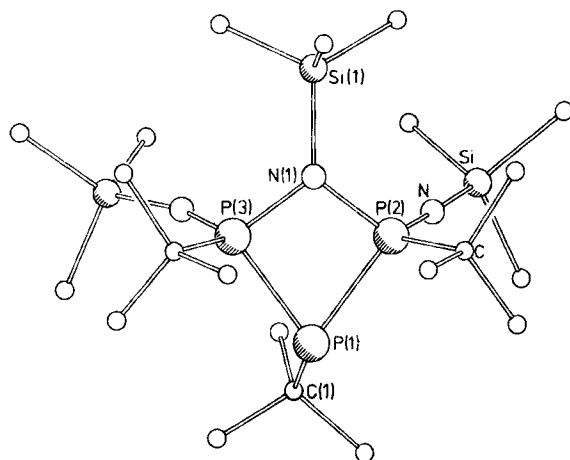


Fig. 1. Molekülstruktur von 4a (ohne H-Atome) im Kristall [monoklin, $P2_1/m$, $a = 969.7(2)$, $b = 1922.9(4)$, $c = 901.9(2)$ pm, $\beta = 106.0(2)^\circ$, $V = 1616.4 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{calc.}} = 1.08$ g/cm³, $Z = 2$ (gemessen bei -130°C)]. Die Struktur wurde nach direkten Methoden (MULTAN) aus 2716 Einkristalldiffraktometerdaten ermittelt und bis $R = 0.067$ verfeinert [3a]. Wichtigste Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: P(1)–P(2) 223.2(4), P(1)–P(3) 219.5(4), N(1)–P(2) 172.7(9), N(1)–P(3) 170.9(9), P(1)–C(1) 186.8(8), N(1)–Si(1) 179.5(6); P(2)–P(1)–P(3) 74.8(2), P(2)–N(1)–P(3) 103.0(4), P(1)–P(2)–N(1) 87.7(3), P(1)–P(3)–N(1) 89.4(3), P(2)–N(1)–Si(1) 126.5(5), P(3)–N(1)–Si(1) 126.0(5).

Eingegangen am 3. März 1983 [Z 299]