

Fig. 1. Molekülstruktur der Lithiumverbindung 2c im Kristall.

Die basefreie Verbindung 1 wurde bisher nur in röntgenamorpher Form erhalten. Nach massenspektrometrischen Befunden geht 1 monomer in die Gasphase über.

Eingegangen am 19. September 1983 [Z 557]

CAS-Registry-Nummern:

2a: 87870-96-0 / 2b: 87870-97-1 / 2c: 87870-98-2.

[1] a) S. Alexandratos, A. Streitwieser Jr., H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7959; b) E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *ibid.* 104 (1982) 4781.

[2] R. H. Cox, H. W. Terry Jr., L. W. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3297; P. Fischer, J. Stadelhofer, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* 116 (1976) 65.

[3] G. Stucky, *Adv. Chem. Ser.* 130 (1974) 85.

[4] P. Jutzi, R. Sauer, *J. Organomet. Chem.* 50 (1973) C 29.

[5] a) $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (C_6D_6): 2a: $\delta(\text{SiCH}_3) = 0.38$ (s, 9H) und 0.48 (s, 18H), $\delta(\text{CH}_2\text{Chinuclidin}) = 0.9\text{--}2.2$ (m, 13H), $\delta(\text{C}_5\text{H}_2) = 6.88$ (s, 2H); 2b: $\delta(\text{SiCH}_3) = 0.37$ (s, 9H) und 0.51 (s, 18H), $\delta(\text{NCH}_2) = 1.44$ (s, 4H), $\delta(\text{NCH}_3) = 1.75$ (s, 12H), $\delta(\text{C}_5\text{H}_2) = 6.8$ (s, 2H); 2c: $\delta(\text{SiCH}_3) = 0.40$ (s, 9H) und 0.53 (s, 18H), $\delta(\text{NCH}_2, \text{NCH}_3) = 1.91\text{--}2.19$ (m, 23H), $\delta(\text{C}_5\text{H}_2) = 6.89$ (s, 2H). - b) Kristalldaten: 2b: $\text{P}2_1/\text{c}$, $a = 13.952(4)$, $b = 32.755(9)$, $c = 12.317(4)$ Å, $\beta = 101.08^\circ$, $V = 5523.9$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 0.97$ g·cm⁻³, $Z = 8$, 8047 Reflexe, davon beobachtet 4333 ($I > 2\sigma(I)$), verfeinerte Parameter: 459, $R = 0.108$, $R_w = 0.109$; 2c: $\text{P}2_1/\text{n}$, $a = 12.3897(8)$, $b = 17.235(1)$, $c = 14.7806(5)$ Å, $\beta = 92.58(9)^\circ$, $V = 3152.95$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 0.9708$ g·cm⁻³, $Z = 4$, $\mu = 14.73$ cm⁻¹ (Absorptionskorrektur, $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54179$ Å), 6552 Reflexe, davon beobachtet 3996 ($I > 2\sigma(I)$), verfeinerte Parameter: 475, $R = 0.0542$, $R_w = 0.0635$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50638, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] Die Verbindung $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{Li}$ -tmeda hat eine Struktur, die der von 2b sowie 2c ähnlich ist: M. F. Lappert, A. Singh, A. H. White, persönliche Mitteilung.

Substituentenfreie Phosphoratome als trigonal-planar koordinierte Brückenliganden**

Von Heinrich Lang, Laszlo Zsolnai und Gottfried Huttner*
Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

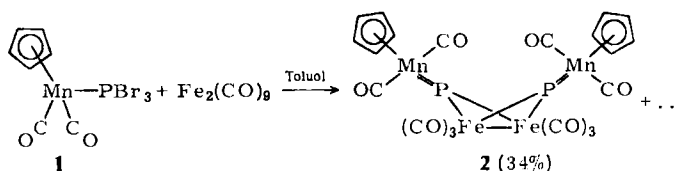
Verbindungen, in denen ein Phosphoratom an drei Übergangsmetallatome trigonal-planar gebunden ist, wur-

[*] Prof. Dr. G. Huttner, H. Lang, L. Zsolnai
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. Dr. M. Baudler und Dr. J. Hahn, Universität Köln, danken wir für ^{31}P -NMR-Messungen.

den bisher nicht beschrieben. Nachdem durch Umsetzung von Halogenarsandiyl-Komplexen mit metallorganischen Nucleophilen Komplexe mit planar dreifach verbrückenden Arsenatomen zugänglich geworden waren^[1], lag es nahe, auf ähnlichem Wege trigonal-planar verbrückende μ_3 -Phosphorliganden aufzubauen.

Als erste Verbindung mit diesem Strukturelement konnte der Komplex 2 durch reduktive Enthalogenerung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PBr}_3$ 1 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ erhalten werden.



2 löst sich in *n*-Pentan oder Toluol mit intensiv weinroter Farbe. Kristalle von 2 zeigen den für das chromophore System von Metallkomplexen mit trigonal-planar koordinierten Elementen der 5. Hauptgruppe charakteristischen Metallglanz^[2]. Elementaranalyse und Massenspektrum bestätigen die Zusammensetzung von 2. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen auf eine gehinderte Rotation um die P-Mn-Achsen schließen. Als nahezu strukturbeweisend kann das $^{31}\text{P-NMR}$ -Signal angesehen werden. Ein Singulett bei $\delta = 977$ markiert die größte bisher in der $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie bekannt gewordene Tieffeldverschiebung. Nur „Phosphiniden“-Komplexe weisen ähnlich extreme Signallagen auf ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{P-C}_6\text{H}_5$: $\delta = 884$)^[9]. Ein Bindungssystem, bei dem das P-Atom in Phosphor- π -Metall- $d\pi$ -Wechselwirkungen einbezogen ist, erhöht mit seinen aufgrund der „schwachen“ π -Bindung tiefliegenden LUMOs^[7,10] offenbar den paramagnetischen Beitrag zur chemischen Verschiebung beträchtlich. Die durch den $\delta(^{31}\text{P})$ -Wert angedeutete trigonal-planare Umgebung der Phosphoratome in 2 wurde durch die Röntgen-Strukturanalyse bewiesen (Fig. 1).

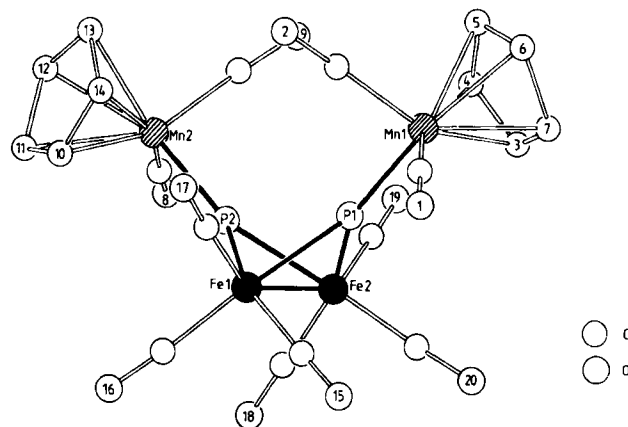


Fig. 1. Molekülstruktur des Komplexes 2, einer Verbindung mit trigonal-planar koordinierten Phosphoratomen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50601, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der vierkernige Komplex 2 hat annähernd C_2 -Symmetrie. Die beiden P-Atome liegen mit ihren drei nächsten Nachbaratomen jeweils in einer Ebene (maximale Abweichung 5.0 pm), der Winkel zwischen den Ebenen Fe1-P1-Fe2 und Fe1-P2-Fe2 beträgt 94.1° . Das leere p-Orbital des

Phosphors wird vorwiegend durch Rückbindung aus Mangan-Donororbitalen aufgefüllt: Die Mangan-Phosphor-Bindung ist mit 210 pm noch kürzer als die ebenfalls durch Mangan- $d\pi$ -Phosphor- $p\pi$ -Wechselwirkung verkürzten Bindungen in Phosphiniden-Komplexen^[4].

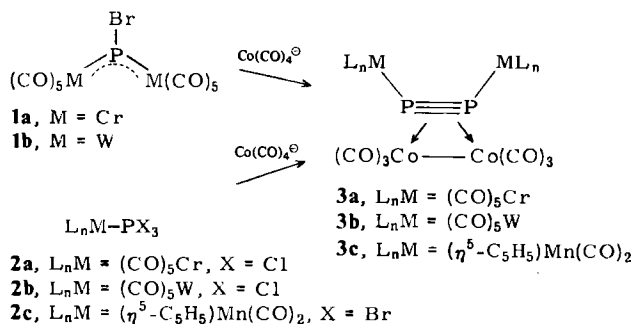
Eingegangen am 5. Juli 1983 [Z 444]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1451-1462

- [1] G. Huttner, B. Sigwarth, J. von Seyerl, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2035.
[2] B. Sigwarth, L. Zsolnai, O. Scheidsteger, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) 43; zit. Lit.
[4] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* 87 (1975) 714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 705.
[7] N. M. Kostić, R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.* 233 (1982) 337.
[9] H. Lang, G. Huttner, unveröffentlicht.
[10] G. Huttner, J. von Seyerl, M. Marsili, H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* 87 (1975) 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 572.

Diphosphor, P_2 , als Achtelektronenligand**

Von Heinrich Lang, Laszlo Zsolnai und Gottfried Huttner*
Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Die distickstoffhomologen Moleküle P_2 und As_2 konnten schon früher als „side on“-gebundene 4π -Donorliganden in Carbonylcobalt-Komplexen $Co_2(CO)_6E_2$ ($E = P, As$) stabilisiert werden^[3]. Wir haben jetzt gefunden, daß die freien Elektronenpaare des „side on“-koordinierten Diphosphors in $Co_2(CO)_6P_2$ die zusätzliche Koordination je eines 16-Elektronen-Komplexfragments an jedes der beiden Phosphoratome unter Bildung der Verbindungen 3 zulassen. Die Synthese von 3 gelingt durch Umsetzung von Halogenphosphandiyl („Phosphiniden“-)Komplexen 1 oder Halogenphosphan-Komplexen 2 mit Tetracarbonylcobaltat.



In den neuen Komplexen 3 wirkt die P_2 -Einheit als 8-Elektronenligand, dessen „side on“-Bindung im Cluster der anderer $E \equiv E$ -Liganden entspricht, insbesondere derjenigen in $Co_2(CO)_6P_2$ ^[3]. Die Röntgen-Strukturanalyse von 3a zeigt (Fig. 1), daß die PP-Bindungslänge (206 pm) durch die zusätzliche Koordination über die freien Elektronenpaare gegenüber der in der Stammverbindung $Co_2(CO)_6P_2$ (201.9 pm) nur geringfügig vergrößert ist. Ebenso sind die Co-P-Abstände in 3a (Mittelwert 224.7 pm) von denen in der μ_2 -Stammverbindung (Mittelwert 226.4 pm) kaum verschieden.

[*] Prof. Dr. G. Huttner, H. Lang, L. Zsolnai
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

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

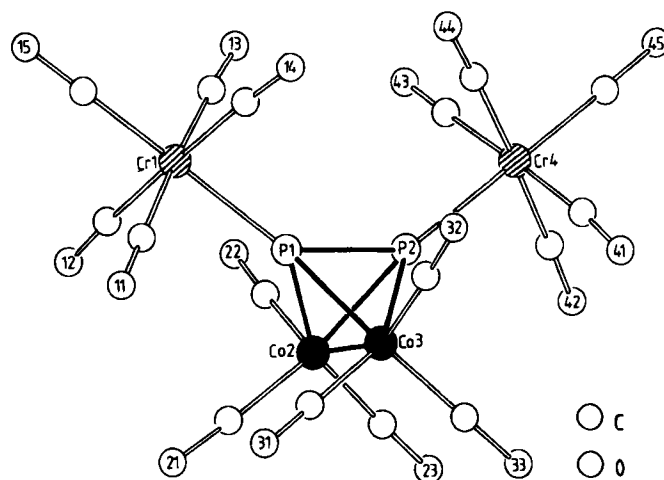
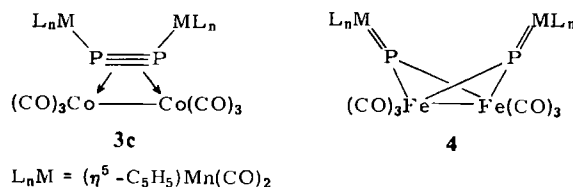


Fig. 1. Molekülstruktur des vierkernigen Komplexes 3a im Kristall. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50603, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Verbindungen 3 bilden intensiv rote (3b) bis blaugüne (3c) Kristalle, die sich auch in unpolaren Solventien gut lösen. Sie ergeben gut interpretierbare EI-Massenspektren, die in jedem Fall die sukzessive Abspaltung aller Carbonylgruppen erkennen lassen. In den ^{31}P -NMR-Spektren findet man für den P_2 -Liganden δ -Werte zwischen 44 (3b) und 197 (3c).

Der Komplex 3c hat formal die gleiche Zusammensetzung wie der Komplex $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2]_2(\mu_3-P)_2Fe_2(CO)_6$ 4^[13]. Um jeweils zu edelgaskonfigurierten Komplexen zu kommen, müssen jedoch in der Eisenverbindung 4 die Phosphoratome insgesamt zwei Elektronen mehr zum Ausgleich des Elektronenhaushalts beisteuern als in der Cobaltverbindung 3c.



Der unterschiedliche Elektronenbedarf führt bei 4 unter vollständiger Spaltung der PP-Bindung zu μ_3 -P-Brücken, in denen bei trigonal-planarer Koordination alle fünf Phosphor-Valenzelektronen an der Metall-Phosphor-Bindung beteiligt sind. Es bleibt zu zeigen, ob der Übergang $\mu_4-P_2 \rightleftharpoons 2\mu_3-P$ sich als Redoxreaktion auch an ein und demselben System realisieren läßt.

Eingegangen am 28. Juli 1983 [Z 490]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1463-1476

- [3] a) A. S. Foust, C. F. Campana, J. D. Sinclair, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3047; b) C. F. Campana, A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó, L. F. Dahl, *ibid.* 18 (1979) 3054; c) G. Váradi, A. Vizi-Orosz, S. Vastag, G. Pályi, *J. Organomet. Chem.* 108 (1976) 225; d) A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó, *ibid.* 60 (1973) C25; e) A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5633.

- [13] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) Nr. 12; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1451.