

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. Jernmis, 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, 9 H) und 0.48 (s, 18 H), $\delta(\text{CH}_{\text{Chinuclidin}})=0.9\text{--}2.2$ (m, 13 H), $\delta(\text{C}_5\text{H}_3)=6.88$ (s, 2 H); **2b:** $\delta(\text{SiCH}_3)=0.37$ (s, 9 H) und 0.51 (s, 18 H), $\delta(\text{NCH}_2)=1.44$ (s, 4 H), $\delta(\text{NCH}_3)=1.75$ (s, 12 H), $\delta(\text{C}_5\text{H}_3)=6.8$ (s, 2 H); **2c:** $\delta(\text{SiCH}_3)=0.40$ (s, 9 H) und 0.53 (s, 18 H), $\delta(\text{NCH}_2, \text{NCH}_3)=1.91\text{--}2.19$ (m, 23 H), $\delta(\text{C}_5\text{H}_2)=6.89$ (s, 2 H). - b) Kristalldaten: **2b:** P_2/c , $a=13.952(4)$, $b=32.755(9)$, $c=12.317(4)$ Å, $\beta=101.08^\circ$, $V=5523.9$ Å 3 , $\rho_{\text{ber}}=0.97$ 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:** P_2/n , $a=12.3897(8)$, $b=17.235(1)$, $c=14.7806(5)$ Å, $\beta=92.58(9)^\circ$, $V=3152.95$ Å 3 , $\rho_{\text{ber}}=0.9708$ 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 $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{Li}\cdot\text{tmeda}$ 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, László Zsolnai und Gottfried Huttner*
Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

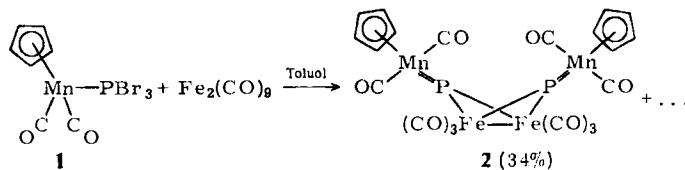
Verbindungen, in denen ein Phosphoratom an drei Übergangsmetallatome trigonal-planar gebunden ist, wur-

[*] Prof. Dr. G. Huttner, H. Lang, L. Zsolnai
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 55 60, 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 $^{31}\text{P-NMR}$ -Messungen.

den bisher nicht beschrieben. Nachdem durch Umsetzung von Halogenarsandiyli-Komplexen mit metallorganischen Nucleophilen Komplexe mit planar dreifach verbrückten 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 Enthalogenierung 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 bekannte Tieffeldverschiebung. Nur „Phosphiniden“-Komplexe weisen ähnlich extreme Signallagen auf ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{P-C}_5\text{H}_5$: $\delta=884$)^[9]. Ein Bindungssystem, bei dem das P-Atom in Phosphor- π -Metall- π -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 $\delta(^3\text{P})$ -Wert angedeutete trigonal-planare Umgebung der Phosphoratome in **2** wurde durch die Röntgen-Strukturanalyse bewiesen (Fig. 1).

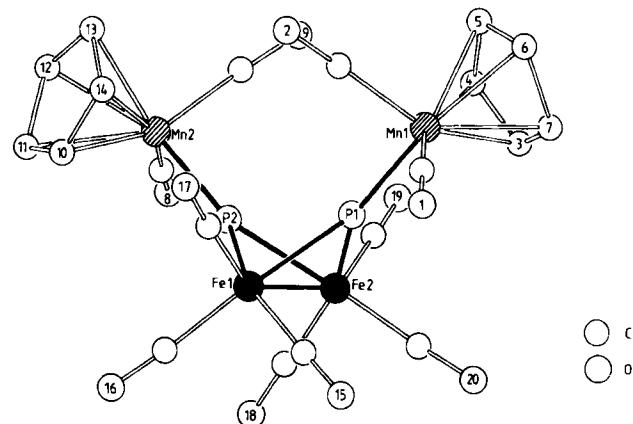


Fig. 1. Molekülstruktur des Komplexes **2**, einer Verbindung mit trigonal-planar koordinierten Phosphoratomen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 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- $\delta\pi$ -Phosphor- π -Wechselwirkung verkürzten Bindungen in Phosphiniden-Komplexen^[4].

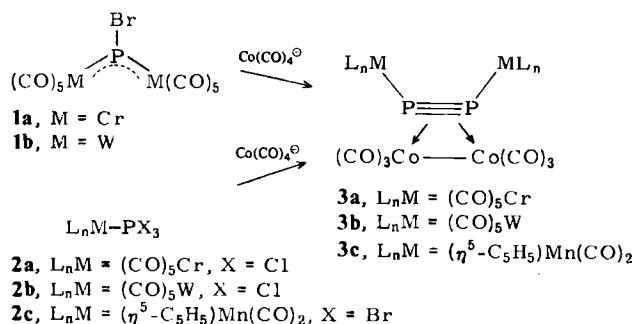
Eingegangen am 5. Juli 1983 [Z 444]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1451–1462

- [1] G. Huttner, B. Sigwarth, J. von Seyerl, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2035.
- [2] B. Sigwarth, L. Zsolnai, O. Scheidsteiger, 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≡P:, als Achtelektronenligand**

Von Heinrich Lang, László 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 Halogenphosphandiy(„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=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 $Co_2(CO)_6[P(C_6H_5)_3]P_2$ ^[3b] (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.

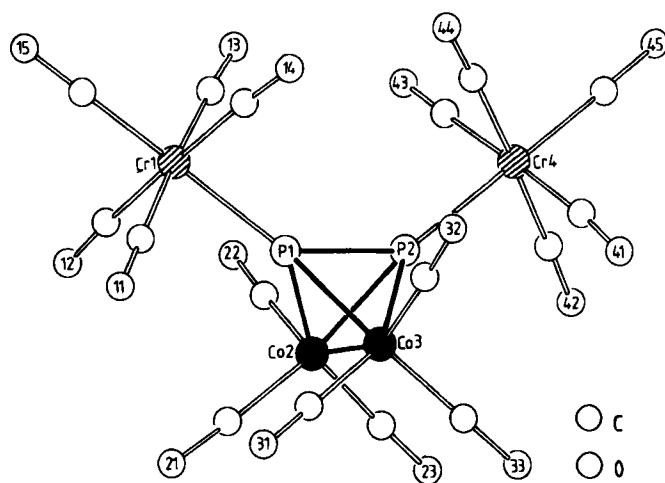
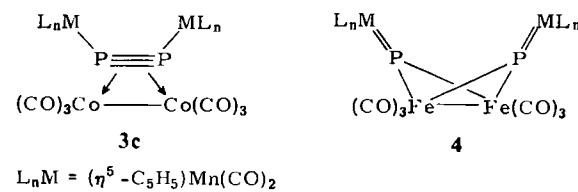


Fig. 1. Molekülstruktur des vierkernigen Komplexes **3a** im Kristall. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50603, der Autoren und des Zeitschriftenzitats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

Die Verbindungen **3** bilden intensiv rote (**3b**) bis blaugrüne (**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. Váradí, A. Vizi-Orosz, S. Vastag, G. Pályi, *J. Organomet. Chem.* 108 (1976) 225; d) A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó, *ibid.* 60 (1973) C 25; 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.