

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 π -Phosphor-p π -Wechselwirkung verkürzten Bindungen in Phosphiniden-Komplexen^[4].

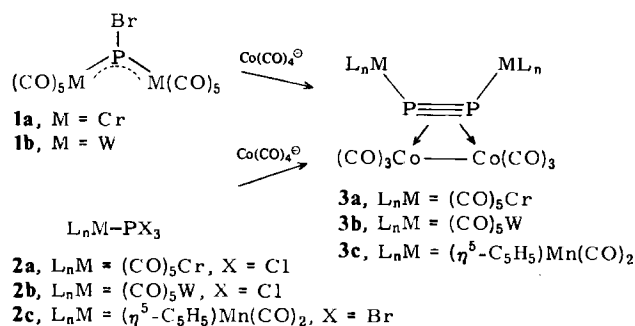
Eingegangen am 5. Juli 1983 [Z 444]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1451-1462

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

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

Die distickstoffhomologen Moleküle P₂ und As₂ konnten schon früher als „side on“-gebundene 4 π -Donorliganden in Carbonylcobalt-Komplexen Co₂(CO)₆E₂ (E = P, As) stabilisiert werden^[3]. Wir haben jetzt gefunden, daß die freien Elektronenpaare des „side on“-koordinierten Diphosphors in Co₂(CO)₆P₂ 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 P₂-Einheit als 8-Elektronenligand, dessen „side on“-Bindung im Cluster der anderer E≡E-Liganden entspricht, insbesondere derjenigen in Co₂(CO)₆P₂^[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 Co₂(CO)₆[P(C₆H₅)₃]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 μ₂-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.

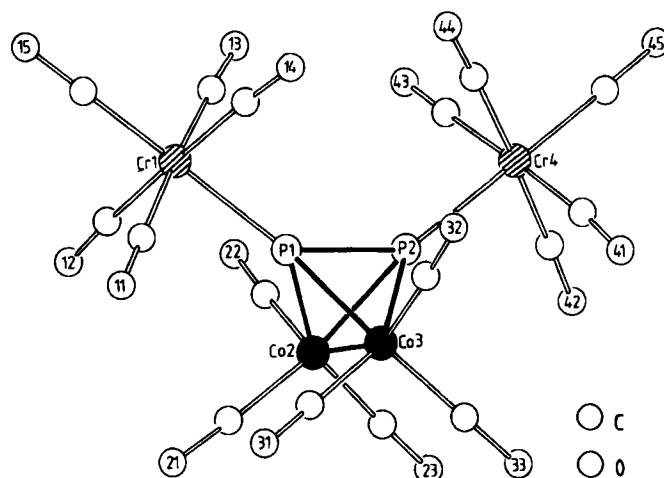
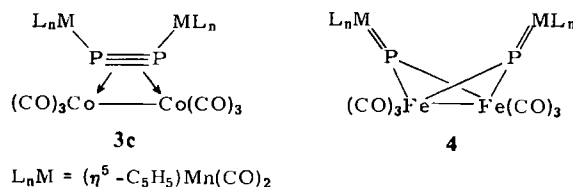


Fig. 1. Molekülstruktur des vierkernigen Komplexes **3a** im Kristall. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50603, der Autoren und des Zeitschriftenzitats 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 ³¹P-NMR-Spektren findet man für den P₂-Liganden δ-Werte zwischen 44 (**3b**) und 197 (**3c**).

Der Komplex **3c** hat formal die gleiche Zusammensetzung wie der Komplex [(η⁵-C₅H₅)Mn(CO)₂]₂(μ₃-P)₂Fe₂(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 μ₃-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 μ₄-P₂ ⇌ 2μ₃-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.