

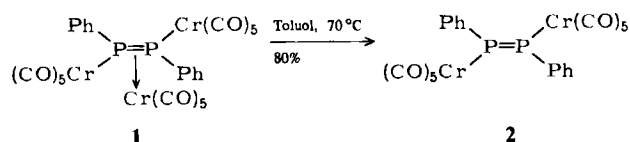
(C₆H₅)₂P₂Cr(CO)₅, ein Diphosphen-Komplex mit freier P=P-Doppelbindung**

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

Von den Homologen der Azoverbindungen R–E=E–R (E=P, As, Sb) sind erst in jüngster Zeit einige auch im freien Zustand beständige Diphosphene (R=2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂, (Me₃Si)₃C, (Me₃Si)₂CH^[1a], (Me₃Si)₂N^[1b]) bekannt geworden. Als „side on“-koordinierte Liganden wurden solche Spezies mit E=P, As^[2,3] und Sb^[3] bereits früher nachgewiesen. In allen bisher charakterisierten Komplexen ist die reaktive E=E-Doppelbindung durch Wechselwirkung mit einem Metallzentrum stabilisiert^[2,15]; zusätzlich können die beiden einsamen Elektronenpaare koordinationschemisch aktiv sein^[3]. Der zweikernige Chromkomplex 2 ist die erste Verbindung eines im freien

Zustand unbeständigen Diphosphens, in der nur die n-Elektronenpaare komplexiert sind, während die P=P-Doppelbindung frei bleibt.

Der neue Komplex 2 entsteht beim Erwärmen der dreikernigen Verbindung 1, die – als Analogon zu anderen R₂E₂[M(CO)₅]₃-Komplexen^[3] – aus Na₂Cr₂(CO)₁₀ und (CO)₅Cr(PPhCl₂) leicht zugänglich ist.



Diphenyldiphosphen ist in 1 sowohl über die beiden freien Elektronenpaare als auch über die zentrale Doppelbindung an Cr(CO)₅ gebunden (vgl. Fig. 1).

Durch die „side on“-Koordination ist die P=P-Bindung in 1 gegenüber freien Diphosphenen^[1] von 203 auf 212.5 pm verlängert. Die thermische Abspaltung der „side on“-gebundenen Cr(CO)₅-Gruppe führt zum zentrosymmetrischen Komplex 2, dessen PP-Bindungslänge bei ebenem Gerüst (maximale Abweichung 3 pm) einer P=P-Bindung entspricht. Die „end on“-gebundenen Cr(CO)₅-Gruppen in 2 haben also keinen Einfluß auf die PP-Bindungsordnung, wohl aber schirmen sie die reaktive Doppelbindung so gut ab, daß das System auch ohne den Schutz durch sperrige organische Substituenten^[1,15] stabil ist.

Die für 2 gefundene Stabilisierung einer reaktiven Mehrfachbindung durch Blockierung freier Elektronenpaare hat ihre Analogie in der Stabilität von zu 2 homologen Diazen-Komplexen^[8].

Der elektronische Einfluß der Pentacarbonylchrom-Gruppen läßt sich im ³¹P-NMR-Spektrum erkennen: Während freie Diphosphene Signale im Bereich δ=470–600 zeigen^[1], erscheint das Signal von 2 bei δ=927.

Eingegangen am 1. August 1983 [Z 501]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1477–1492

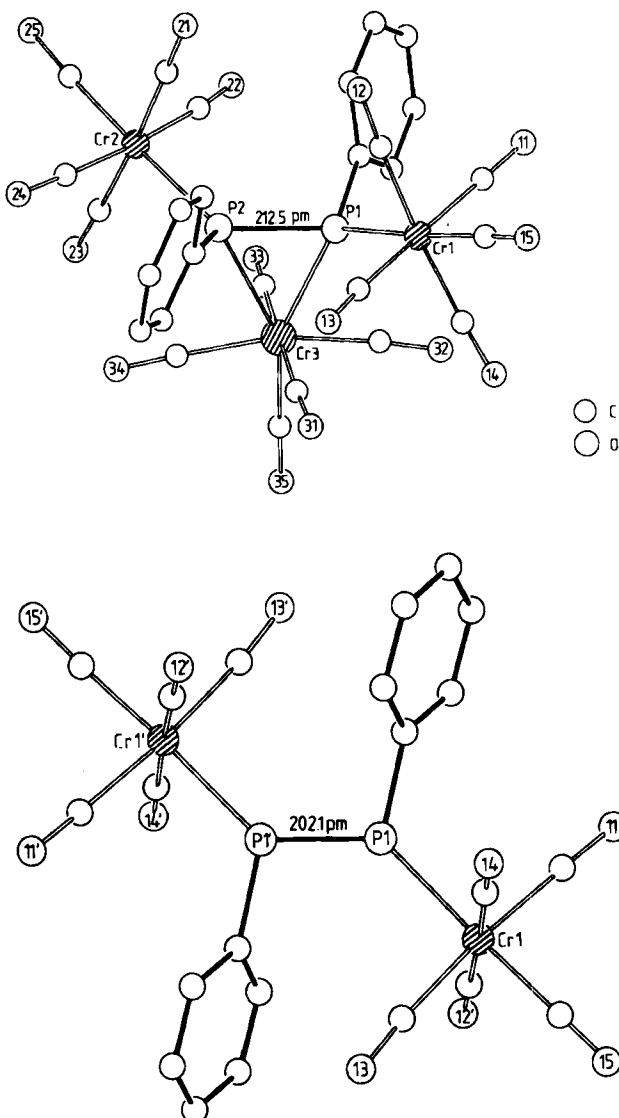


Fig. 1. Die Molekülstrukturen der Ph₂P₂-Komplexe 1 (oben) und 2 (unten) im Kristall. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50604, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[*] Prof. Dr. G. Huttner, J. Borm, 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.

- [1] a) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587; 104 (1982) 6167; G. Bertrand, C. Couret, J. Escudé, S. Majid, J.-P. Majoral, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3567; C. Couret, J. Escudé, J. Satgé, *ibid.* 23 (1982) 4941; A. H. Cowley, J. E. Kilduff, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 528; b) E. Niecke, R. Rüger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 155; E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl, W. Schoeller, *ibid.* 95 (1983) 495 bzw. 22 (1983) 486; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 639.
- [2] P. S. Elmes, P. Leverett, B. O. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 747; J. C. Green, M. L. H. Green, G. E. Morris, *ibid.* 1974, 212; P. S. Elmes, M. L. Scudder, B. O. West, *J. Organomet. Chem.* 122 (1976) 281; E. Camillo, A. Coda, K. Prout, J. C. Daran, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 2608; J. M. Jacob, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 153 (1978) 31; H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1358; B. Deppisch, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 490 (1982) 129; H. Vahrenkamp, D. Wolters, *Angew. Chem.* 95 (1983) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 154; P. J. Sullivan, A. L. Rheingold, *Organometallics* 1982, 1547; J. Chatt, P. B. Hitchcock, A. Pidcock, C. P. Warrens, K. R. Dixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 932.
- [3] G. Huttner, H.-G. Schmid, A. Frank, O. Orama, *Angew. Chem.* 88 (1976) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 234; G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, *ibid.* 94 (1982) 210 bzw. 21 (1982) 215; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 411.
- [8] D. Sellmann, *Angew. Chem.* 86 (1974) 692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 639; G. Huttner, W. Gartzke, K. Allinger, *J. Organomet. Chem.* 91 (1975) 47.
- [15] Anmerkung bei der Korrektur (18. 11. 83): Siehe aber K. M. Flynn, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2085. Die dort für einen Diphosphen-Komplex angegebene ³¹P-NMR-Verschiebung von δ=384.55 ist allerdings unwahrscheinlich.