

**$(C_6H_5)_2P_2Cr(CO)_5$ , 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  $R-\ddot{E}=\ddot{E}-R$  ( $E=P$ , As, Sb) sind erst in jüngster Zeit einige auch im freien Zustand beständige Diphosphene ( $R=2,4,6-tBu_3C_6H_2$ ,  $(Me_3Si)_3C$ ,  $(Me_3Si)_2CH$ <sup>[1a]</sup>,  $(Me_3Si)_2N$ <sup>[1b]</sup>) bekannt geworden. Als „side on“-koordinierte Liganden wurden solche Spezies mit  $E=P$ , As<sup>[2,3]</sup> und Sb<sup>[3]</sup> bereits früher nachgewiesen. In allen bisher charakterisierten Komplexen ist die reaktive E=E-Doppelbindung durch Wechselwirkung mit einem Metallzentrum stabilisiert<sup>[2,15]</sup>; zusätzlich können die beiden einsamen Elektronenpaare koordinationschemisch aktiv sein<sup>[3]</sup>. Der zweikernige Chromkomplex **2** ist die erste Verbindung eines im freien

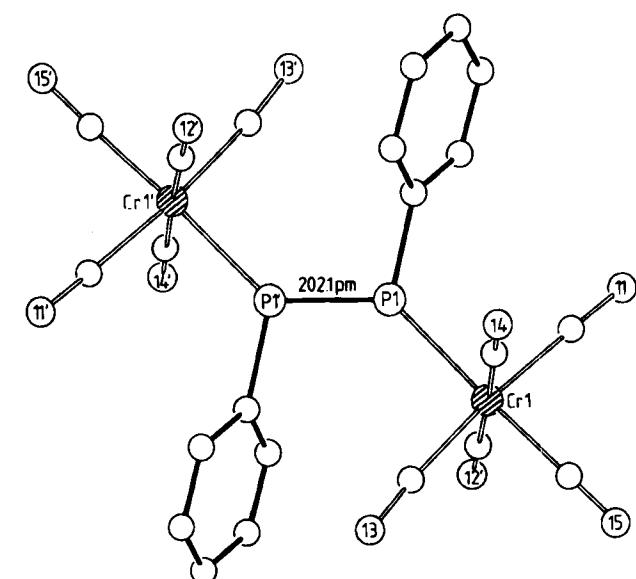
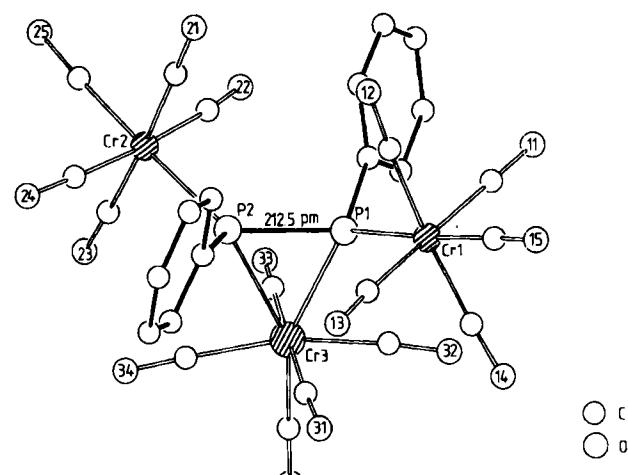


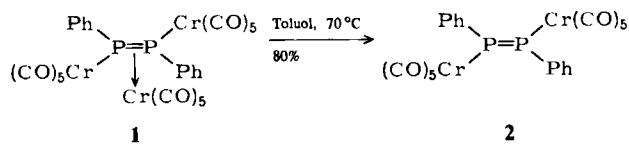
Fig. 1. Die Molekülstrukturen der  $Ph_2P_2$ -Komplexe **1** (oben) und **2** (unten) im Kristall. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 604, 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.

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 drei-kernigen Verbindung **1**, die – als Analogon zu anderen  $R_2E_2[M(CO)_5]_3$ -Komplexen<sup>[3]</sup> – aus  $Na_2Cr_2(CO)_{10}$  und  $(CO)_5Cr(PPh_3)_2$  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<sup>[1]</sup> 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<sup>[1,15]</sup> stabil ist.

Die für **2** gefundene Stabilisierung einer reaktiven Mehrfachbindung durch Blockierung freier Elektronenpaare hat ihre Analogie in der Stabilität von zu **2** homologen Diazien-Komplexen<sup>[8]</sup>.

Der elektronische Einfluß der Pentacarbonylchrom-Gruppen läßt sich im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum erkennen: Während freie Diphosphene Signale im Bereich  $\delta = 470-600$  zeigen<sup>[1]</sup>, erscheint das Signal von **2** bei  $\delta = 927$ .

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

[1] a) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4587; **104** (1982) 6167; G. Bertrand, C. Courret, J. Escudié, S. Majid, J.-P. Majoral, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3567; C. Courret, J. Escudié, 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. Int. Ed. Engl.* **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. Scheidsteiger, *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  $^{31}P$ -NMR-Verschiebung von  $\delta = 384.55$  ist allerdings unwahrscheinlich.