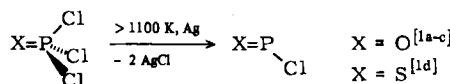


- [6] a) B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem.* 90 (1978) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 552; b) A. Hassner, V. Alexanian, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4475.
[7] Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 10 mmol 1 oder 2, 1.2 g (10 mmol) 3 oder 4 und 0.06 g (0.5 mmol) DMAP in 30 mL CH_2Cl_2 werden bei -20°C 2.2 g (11 mmol) DCC gegeben. Nach 10 min entfernt man die Kühlung, röhrt 3 h bei 20°C , kühlt auf 0°C ab, filtriert von Dicyclohexylharnstoff ab und entfernt Reste dieser Verbindung durch Lösung in Aceton bei 0°C . Die Lösung der Produkte 5-7 in 50 mL Ether wird mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Silicagelfiltration über eine kurze Säule (20-30 g Silicagel, Eluens: Chloroform) ergibt analysenreine Produkte.
[8] Abweichend von [7] wird 3 hier im zehnfachen Überschuss eingesetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit filtriert man und isoliert das Produkt direkt durch Flash-Chromatographie an Silicagel (Eluens: Petrolether/Essigester 1:20).
[9] B. Belleau, G. Malek, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1651.
[10] W. König, R. Geiger, *Chem. Ber.* 103 (1970) 788.

O=P-Cl und S=P-Cl: Ionisation in der Gasphase**

Von Michael Binnewies*, Bahman Solouki, Hans Bock*, Ralf Becherer und Reinhart Ahlrichs*

O=P-Cl und S=P-Cl^[1] enthalten je 18 Valenzelektronen und sind daher iso(valenz)elektronisch mit gewinkelten Verbindungen^[2] wie ONCl, OSO, OOO, FCF und NSF. Zugleich sind sie als Prototypen der kürzlich hergestellten und durch raumerfüllende Substituenten kinetisch stabilisierten Substanzen mit Phosphor der Koordinationszahl 2 wie Diphosphenen R=P=P-R^[3] von Interesse. Ihre Synthese gelingt in der Gasphase durch doppelte Dechlorierung der entsprechenden Trichloride mit Silberstäben oberhalb 1100 K.



Beide Verbindungen konnten bereits massenspektroskopisch in der Gasphase nachgewiesen und ihre Strukturen nach Isolierung^[1c,e] in Argon-Matrix bei 15 K IR-spektroskopisch aufgeklärt werden^[1c,e,4]. Wir berichten hier über ihre PE-spektroskopischen Ionisationsmuster^[5] und deren Zuordnung anhand von ab-initio-SCF-Rechnungen^[6].

Nach Pyrolyse bei 1150 K ist das Ionisationsmuster der Ausgangssubstanz SPCl_3 ^[7] vollständig verschwunden (Abb. 1a, b; vgl. z. B. die Banden bei 10.6, 12.9 und 15.2 eV). Das Pyrolysat enthält als PE-spektroskopisch identifizierbares Nebenprodukt vor allem PCl_3 ^[1a,7], dessen Ionisationsbanden durch Computer-Subtraktion eliminiert werden können (Abb. 1b, c).

Die so erhaltenen He(I)PE-Spektren von SPCl und OPCl zwischen 9 und 19 eV weisen in Übereinstimmung mit der bewährten ($\text{np}_\text{E} + 1s_\text{H}$)-Valenzelektronen-Abzählregel^[7] sowie mit den zur Zuordnung verwendeten ab-initio-

SCF-Rechnungen^[6] je sechs Ionisationsbanden auf. Ein Vergleich der einander entsprechenden Radikalkation-Zustände (Abb. 1c, d, gestrichelte Verbindungslien) zeigt,

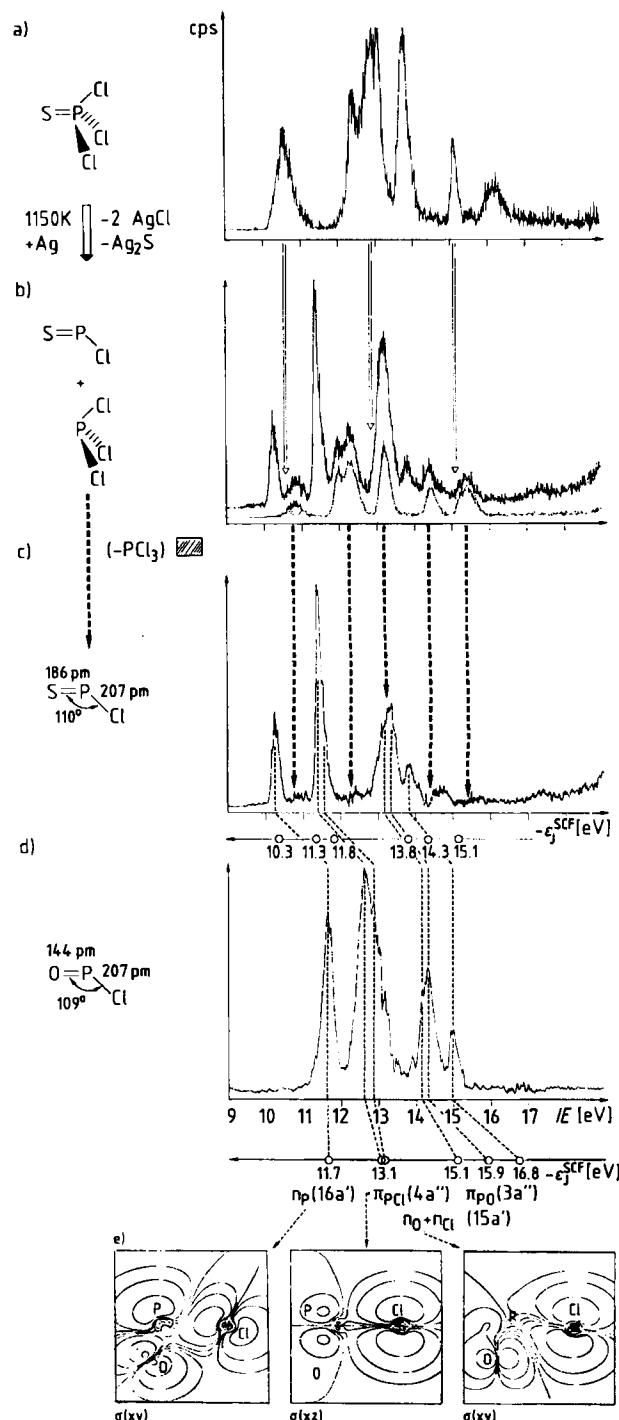


Abb. 1. He(I)PE-Spektren zwischen 9 und 19 eV von a) SPCl_3 bei 300 K und b) des nach Reaktion mit Silber bei 1150 K [5] entstehenden Produktgemisches aus überwiegend SPCl und PCl_3 . Durch Computer-Subtraktion (---) der Ionisationsbanden des Nebenproduktes PCl_3 (schraffiert) [7] wird das PE-Spektrum c) von SPCl erhalten; Koopmans-Korrelation $IE_n = -\epsilon_j^{\text{SCF}}$ ermöglicht die Zuordnung der Banden zu den ab-initio-SCF-Eigenwerten [6]. d) Auf analoge Weise (Subtraktion des PE-Spektrums von vermutlich durch Oberflächenreaktion gebildetem HCl) wird das Ionisationsmuster von OPCl erhalten. Die Zuordnung lässt sich durch den Vergleich mit den entsprechenden Radikalkation-Zuständen von SPCl sowie durch Koopmans-Korrelation mit den ab-initio-SCF-Eigenwerten [6] stützen. e) Die drei energetisch niedrigsten $M^{\bullet+}$ -Zustände sind durch MO-Konturdiagramme charakterisiert. Die für SPCl und für OPCl eingetragenen Strukturdaten sind die für das Minimum der Gesamtenergie berechneten [6].

[*] Dr. M. Binnewies
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

Prof. Dr. H. Bock, Dr. B. Solouki
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. R. Ahlrichs, Dipl.-Chem. R. Becherer
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee, D-7500 Karlsruhe 1

[**] Gasreaktionen, 47. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von den Ländern Hessen, Nordrhein-Westfalen und Baden-Württemberg, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 46. Mitteilung: H. Bock, P. Rosmus, B. Solouki, G. Maier, J. Organomet. Chem., in Druck.

daß die geringere effektive Kernladung des Schwefels eine Abnahme aller Ionisierungsenergien um etwa 1 eV bedingt. Die M^{+} -Grundzustände $X(^2A')$ können nach den MO-Konturliniendiagrammen (Abb. 1e) für beide Moleküle als Elektronenpaar-Ionisierungen mit P-Hauptanteil charakterisiert werden. Es folgt jeweils ein π -Zustand $\tilde{A}(^2A')$ mit überwiegendem Cl-Anteil in $OPCl$ und dominierendem S-Anteil in $SPCl$; in den π -Zuständen bei 13.3 eV und 14.3 eV kehren sich diese Verhältnisse um. Die dritten M^{+} -Zustände $\tilde{B}(^2A')$ entsprechen im MO-Bild den antibindenden Kombinationen aus den Elektronenpaaren $n_{Cl^-}n_O$ und $n_S^-n_{Cl^-}$. Allgemein sind die Radikalkation-Zustände der Symmetrie A' bei niedrigen Ionisierungsenergien durch größere Beteiligung der freien Elektronenpaare, bei höheren durch solche der σ -Bindungselektronen gekennzeichnet^[2,6].

Die für das Minimum der Gesamtenergie berechneten Strukturdaten von $SPCl$ und $OPCl$ (Abb. 1) unterscheiden sich nur wenig von denen der Edukte $SPCl_3$ und $OPCl_3$ ^[8]: Der Einfluß des durch Chlorabspaltung gebildeten Elektronenpaars am P-Atom äußert sich in der Verkleinerung der Winkel $OPCl$ von 115 auf 109° und $SPCl$ von 116 auf 110°. Die P=O- und die P=S-Bindungslängen werden um nur 1–2 pm verkürzt, die P–Cl-Abstände um 6 pm länger als in den entsprechenden Trichloriden berechnet.

Die Dehalogenierung von Chloridoxiden beruht auf der thermischen Unbeständigkeit von Ag_2O oberhalb 570 K; auf diese Art können zahlreiche weitere Moleküle mit Zentralatomen niedriger Koordinationszahl hergestellt werden, z. B. $OPF^{[1a]}$, $OPBr^{[1a]}$, $SPF^{[1a]}$, $OAsCl^{[1a]}$, $OSbCl^{[1a]}$ und $O_2PCl^{[1g]}$.

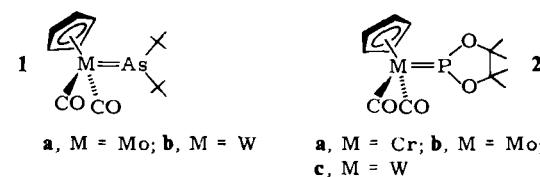
Eingegangen am 30. Mai 1984 [Z 857]

- [1] a) M. Binnewies, Habilitationsschrift, Universität Münster 1984; b) *Thermochim. Acta* 67 (1983) 387; c) M. Binnewies, M. Lakenbrink, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 497 (1983) 7; d) M. Binnewies, *ibid.* 507 (1983) 66; e) H. Schnöckel, M. Lakenbrink, *ibid.* 507 (1983) 70; f) M. Binnewies, *ibid.* 505 (1983) 32; g) vgl. auch M. Binnewies, *ibid.* 507 (1983) 77.
- [2] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* 1953, 2266. Vgl. auch R. J. Buenker, S. D. Pefferhoff, *Chem. Rev.* 74 (1974) 127, zit. Lit.
- [3] Übersicht: A. H. Cowley, *Polyhedron* 3 (1984) 389; siehe auch M. Yoshiyuki, J. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587; 104 (1982) 6167; B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. L. Lappert, A. J. Thorne, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 691; G. Bertrand, C. Couret, J. Escudie, M. Majid, J. P. Majoral, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3567; A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5820; C. Couret, J. Escudie, J. Satgé, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4941; 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, zit. Lit.
- [4] E. Lindner, K. Auch, W. Hiller und R. Fawzi (*Angew. Chem.* 96 (1984) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 320) konnten eine Thioxophosphoran-Zwischenstufe bei der Enthalogenierung von Dichlor(methyl)thioxophosphoran mit Mg in Gegenwart von $Mn_2(CO)_10$ abfangen.
- [5] PE-Spektrometer: Leybold Heraeus UPG 200 (Auflösung 20 meV, Eichung mit $^{13}P_{3/2}(Ar)=15.76$ eV). Das Hochtemperatur-Einlaßsystem (vgl. B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker, G. Uhl, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3747) enthält die Silberspäne. Registrierung und Subtraktion der PE-Spektren mit einem Rechner PDP 11/40.
- [6] Die ab-initio-SCF-Rechnungen wurden mit Basisätzen von „double zeta“-Qualität ergänzt durch d-Polarisationsfunktionen am Hochschulrechenzentrum Karlsruhe durchgeführt. Als Basisätze dienten für O (9s, 5p, 1d) kontrahiert zu (5s, 3p, 1d) mit $\eta_d = 1.25$ und für die Elemente der 3. Periode (1s, 7p, 1d) kontrahiert zu (7s, 4p, 1d) mit $\eta_d = 0.50$ (P), 0.55 (S) und 0.65 (Cl). Die für die Gesamtenergie-Minima berechneten Strukturen sollten auf $\pm 2^\circ$ und ± 2 pm genau sein. Da bei den Koopmans-Korrelationen Reorganisations- und Elektronenkorrelations-Effekte unberücksichtigt bleiben, sind Sequenzänderungen bei der Zuordnung energetisch benachbarter Radikalkation-Zustände nicht auszuschließen.
- [7] Zur Zuordnung der PE-Spektren von $SPCl_3$ und PCl_3 , vgl. K. Wittel, H. Bock in S. Patai, Z. Rappoport: *The Chemistry of Functional Groups, Suppl. D*, Wiley, London 1983, S. 1560, 1563, zit. Lit.
- [8] Vgl. z. B. A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Clarendon, Oxford 1975, S. 679.

Neuartige Synthese von Komplexen mit Metall-Phosphor-Doppelbindungen**

Von Elisabeth Groß, Klaus Jörg, Klaus Fiederling, Axel Göttlein, Wolfgang Malisch* und Roland Boese

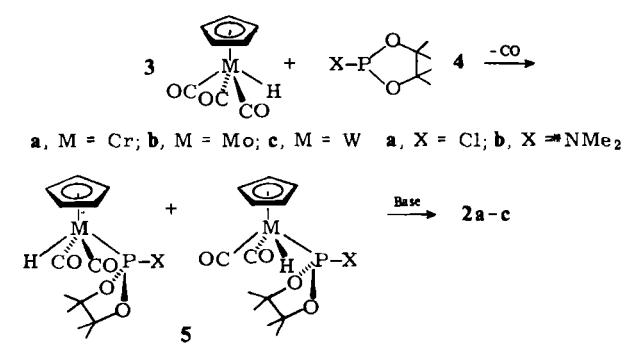
Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane $Cp(CO)_2M-ER_2$ ($E = P, As, Sb; M = Cr, Mo, W$) lassen sich, wie kürzlich an einigen Beispielen belegt, zu den Komplexen $Cp(CO)_2M=ER_2$ decarbonylieren^[1,2]. Die ME-Doppelbindung ist allerdings nur dann stabil, wenn sie durch sterisch anspruchsvolle Liganden R geschützt^[3] und die CO-Eliminierung thermisch leicht induzierbar ist. Auf diese Weise wurden **1a**, **b**^[1b] und **2a**, **b**^[4,5] hergestellt, während die Vorstufe von **2c** bei der Decarbonylierung in einen Zweikernkomplex übergeht^[4].



Entscheidend für den Ausbau dieser neuen Verbindungsklasse sind daher schonendere Synthesemethoden. Als naheliegende Möglichkeit bietet sich die 1,2-Eliminierung an Phosphan-Komplexen mit funktionalisiertem Metall- und Phosphoratom an:



Ideale Vorstufen sind die Komplexe **5a–e**, die als *cis/trans*-Isomerengemisch aus **3a–c** und **4a, b** unter CO-Abspaltung leicht herzustellen sind. Zusatz der Base Et_3N oder von $Me_3P=CH_2$ führt in Benzol bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit unter HCl - oder Me_2NH -Abspaltung zu **2a–c** mit MP-Doppelbindung^[6]. **2c** konnte bisher nicht isoliert werden, **2a, b** entstehen in höheren Ausbeuten als bei der Decarbonylierung^[4].



a, M = Cr, X = Cl; **b**, M = Mo, X = Cl; **c**, M = W, X = Cl; **d**, M = Mo, X = NMe_2 ; **e**, M = W, X = NMe_2

[*] Prof. Dr. W. Malisch, E. Groß, K. Jörg, Dr. K. Fiederling, A. Göttlein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg
Dr. R. Boese (Röntgen-Strukturanalyse)
Universität – Gesamthochschule
Postfach 103764, D-4300 Essen 1

[**] Hauptgruppenelement-Übergangsmetall-Mehrfachbindungen, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. G. Lange und Dr. W. Buchner danken wir für die MS- bzw. NMR-Spektren, cand. chem. S. Amman für die Mitarbeit bei den Experimenten. – 5. Mitteilung: E. Groß, A. Meyer, W. Malisch, C. Burschka, R. Boese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.