

daß die geringere effektive Kernladung des Schwefels eine Abnahme aller Ionisierungsenergien um etwa 1 eV bedingt. Die M^{\oplus} -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 $\bar{A}(^2A')$ mit überwiegendem Cl-Anteil in OPCI und dominierendem S-Anteil in SPCI; in den π -Zuständen bei 13.3 eV und 14.3 eV kehren sich diese Verhältnisse um. Die dritten M^{\oplus} -Zustände $\bar{B}(^2A')$ 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 SPCI und OPCI (Abb. 1) unterscheiden sich nur wenig von denen der Edukte $SPCl_3$ und $OPCl_3$ ^[8]. Der Einfluß des durch Chlorabspaltung gebildeten Elektronenpaares am P-Atom äußert sich in der Verkleinerung der Winkel OPCI von 115 auf 109° und SPCI 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.

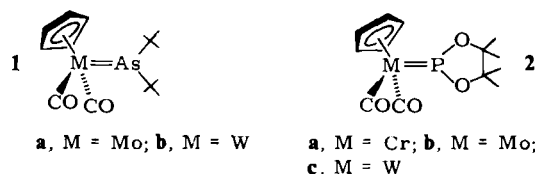
Die Dehalogenierung von Chloridoxiden beruht auf der thermischen Unbeständigkeit von Ag_2O oberhalb 570 K; auf diese Art können zahlreiche weitere Moleküle mit Zentralatomen niedriger Koordinationszahl hergestellt werden, z. B. OPF ^[1a], $OPBr$ ^[1a], SPF ^[1a], $OAsCl$ ^[1f], $OSbCl$ ^[1f] und O_2PCl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

Eingegangen am 30. Mai 1984 [Z 857]

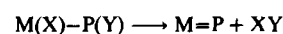
Neuartige Synthese von Komplexen mit Metall-Phosphor-Doppelbindungen**

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

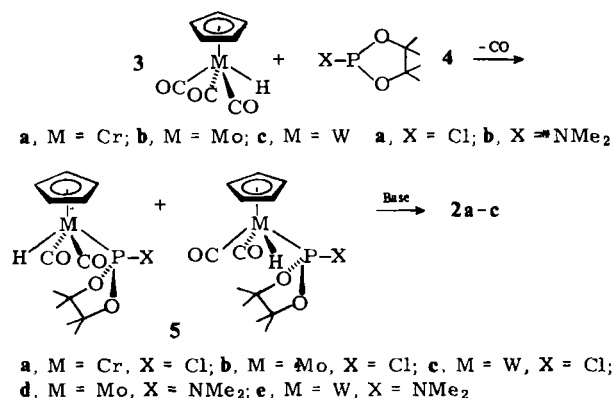
Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane $Cp(CO)_3M-ER_2$ ($E = P, As, Sb$; $M = Cr, Mo, W$) lassen sich, wie kürzlich an einigen Beispielen belegt, zu den Komplexen $Cp(CO)_2M=ER_2$ decarbonylieren^[1,2]. Die ME-Doppelbindung ist allerdings nur dann stabil, wenn sie durch sterisch anspruchsvolle Liganden R geschützt^[3] und die CO-Eliminierung thermisch leicht induzierbar ist. Auf diese Weise wurden **1a**, **b**^[1] 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].



- [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. Pey-erimhoff, *Chem. Rev.* 74 (1974) 127, zit. Lit.
- [3] Übersicht: A. H. Cowley, *Polyhedron* 3 (1984) 389; siehe auch M. Yoshifuji, 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 Thioxophosphan-Zwischenstufe bei der Enthalpogenierung von Dichlor(methyl)thioxophosphan mit Mg in Gegenwart von $Mn_2(CO)_{10}$ abfangen.
- [5] PE-Spektrometer: Leybold Heraeus UPG 200 (Auflösung 20 meV, Eichung mit $^{31}P_{3/2}(Ar) = 15.76$ eV). Das Hochtemperatur-Einlaßsystem (vgl. B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker, G. Uhl, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3747) enthielt die Silberspäne. Registrierung und Subtraktion der PE-Spektren mit einem Rechner PDP 11/40.
- [6] Die ab-initio-SCF-Rechnungen wurden mit Basissätzen von „double zeta“-Qualität ergänzt durch d-Polarisationsfunktionen am Hochschulrechenzentrum Karlsruhe durchgeführt. Als Basissätze dienten für O (9s, 5p, 1d) kontrahiert zu (5s, 3p, 1d) mit $\eta_d = 1.25$ und für die Elemente der 3. Periode (11s, 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.

[*] 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.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **2c** (Abb. 1)^[7] zeigt, daß das P-Atom trigonal-planar koordiniert ist (Winkelsumme 360°), und daß die Dioxaphospholangeruppe senkrecht zur Cyclopentadienyl- und M(CO)₂-Ebene steht^[8]. Diese orthogonale Anordnung war zu erwarten, da **2c** mit dem Komplex-Ion [Cp(CO)₂Fe=CR₂]⁺ elektronisch verwandt ist, für das theoretische Überlegungen diese Orientierung fordern. Mit 2.181(1) Å ist der Abstand W1-P1 kürzer als für eine WP-Doppelbindung erwartet (2.26 Å)^[9]. Ein weiteres Indiz für die sp²-Hybridisierung des Phosphors in **2c** liefert die Kopplungskonstante *J*_{PW}, die gegenüber der von Cp(CO)₃W-POCMe₂-CMe₂O mit sp³-hybridisiertem Phosphor^[10] von 5 auf 847 Hz (!) erhöht ist, was einer signifikanten Zunahme der s-Elektronendichte am Phosphoratom und in der WP-Bindung entspricht.

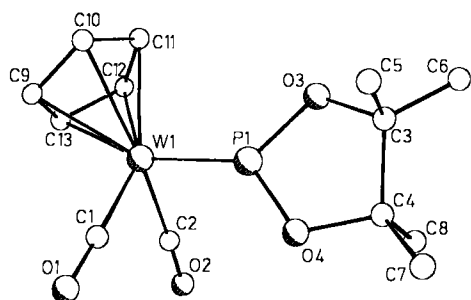
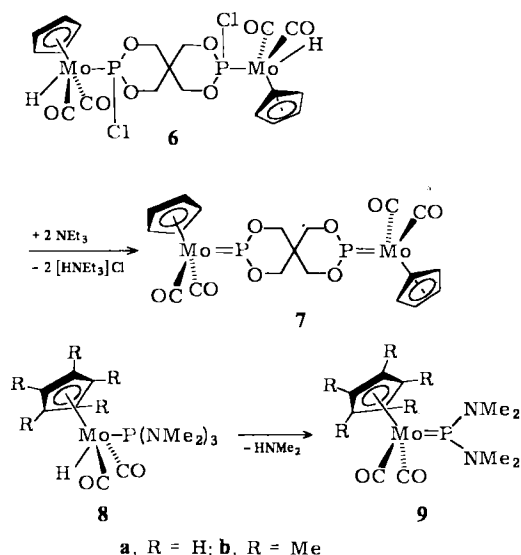


Abb. 1. Struktur von **2c** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: W1-P1 2.181(1), P1-O3 1.619(3), O3-C3 1.458(6); W1-P1-O3 132.3(1), W1-P1-O4 132.6(1), O3-P1-O4 95.1(2), C1-W1-C2 84.7(2). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7414 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50939, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

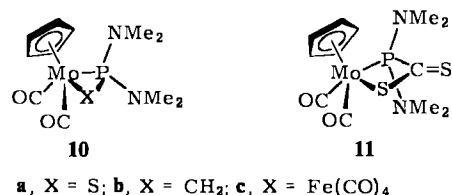
Die Bedeutung des hier vorgestellten Zugangs zu Systemen mit MP-Doppelbindungen wird durch die Synthese von so unterschiedlichen Komplexen wie **7** und **9** illu-



striert. Zur zweifachen Dehydrohalogenierung des Zweikernkomplexes **6** ist eine Base erforderlich. **6** wird aus 3,9-Dichlor-2,4,8,10,3,9-tetraoxadiphospha-spiro[5.5]undecan

und **3b** als 57:40:3-Gemisch der Isomere *trans/trans* (skizziert), *cis/trans* und *cis/cis* erhalten. **8a,b**, das aus (Me₂N)₃P und **3b** bzw. C₅Me₅(CO)₃Mo-H erzeugt wird, reagiert direkt zu **9a,b**, da das Ausgangsphosphan als Base fungiert; **8a,b** sind daher nur kurzfristig in Lösung beständig.

Erste Umsetzungen mit **9a** belegen eine ungewöhnlich hohe Reaktivität der neuartigen Metall-Phosphor-Doppelbindungen gegenüber S₈, CH₂N₂, Fe₂(CO)₉ und CS₂; es



entstehen **10a-c** und **11**. Nach ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen findet in **10a-c** eine rasche „olefinartige“ Rotation der (Me₂N)₂P-X-Einheit statt^[11].

Eingegangen am 16. Mai,
in veränderter Fassung am 20. Juni 1984 [Z 836]

- [1] M. Luksza, S. Himmel, W. Malisch, *Angew. Chem.* 95 (1983) 418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 416.
- [2] a) K. A. Mahmoud, A. J. Rest, M. Luksza, K. Jörg, W. Malisch, *Organometallics* 3 (1984) 501; b) E. Groß, C. Burschka, W. Malisch, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [3] Diese Einschränkung gilt nicht bei photochemischer Erzeugung in CH₄-oder N₂-Matrix (vgl. [2a]).
- [4] Die Decarbonylierung von Cp(CO)₃M-POCMe₂-CMe₂O setzt in Benzol bei -5°C (M=Cr, Mo) bzw. 60°C (M=W) ein und ergibt **2a,b** (45 bzw. 56%) bzw. den verbrückten Zweikernkomplex (μ-H)(μ-POCMe₂-CMe₂O)W₂(CO)₄Cp₂.
- [5] Zur direkten Synthese des ähnlichen Komplexes Cp(CO)₂Mo-POCH₂-CH₂N(*t*Bu) aus Na[Mo(CO)₃Cp] und (*t*Bu)NH₂C-H₂COPCl unter Auslassung der 5-analogen Stufe siehe L. D. Hutchins, N. E. Duesler, R. T. Paine, *Organometallics* 3 (1984) 399, zit. Lit. Zu weiteren Komplexen mit trigonal-planar koordiniertem Phosphor vgl. R. T. Baker, J. F. Whitney, S. S. Wreford, *Organometallics* 2 (1983) 1049; H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 976; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1451.
- [6] Arbeitsvorschrift **2c**: Eine Lösung von 669 mg (1.37 mmol)/259 mg (0.52 mmol) **5c/5e** und 139 mg (1.37 mmol)/53 mg (0.52 mmol) Et₃N in 30 mL Benzol wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtrieren dampft man die klare Lösung bis auf 6 mL ein, wobei **2c** auskristallisiert. Ausbeute 478 mg (74%)/122 mg (52%); gelbe Kristalle; Fp = 165°C; ¹H-NMR (C₆H₆, 60 MHz, 30°C): δ = 5.17 (s, 5H, H₅C₅), 1.04 (s, 12H, H₃C); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 40.5 MHz, 35°C): δ = 226.8, ¹J(³¹P¹⁸³W) = 847 Hz; IR (C₆H₆): ν(CO) = 1947 vs, 1876 s cm⁻¹; Molmasse 452 (MS bezogen auf ¹⁸⁴W). - Ausbeute **2a/b** aus **5a/5b** oder **5d**: 65/95%. Analog werden **7/9a/9b** erhalten: Ausbeute 34/40/74%; gelb-oranges/rotes/rotbraunes Kristallpulver; Fp = 124 (Zers.)/98/96°C; ¹H-NMR (C₆H₆, 60 MHz, 30°C): δ = 4.97 (s, 10H, H₅C₅), 4.74-3.30 (m, 8H, H₂C)/δ = 5.27 (s, 5H, H₅C₅), 2.48 (d, ³J(HCNP) = 8.5 Hz, 12H, H₃CNP)/δ = 2.65 (d, ³J(HCNP) = 7.8 Hz, 12H, H₃CNP), 2.13 (d, ⁴J(HCCMoP) = 1.3 Hz, 15H, H₃CCMo); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 40.5 MHz, 35°C): δ = 358.0/142.5/283.5; IR (C₆H₆): ν(CO) = 1943 vs, 1886 s/1918 vs, 1842 s/1925 vs, 1854 s cm⁻¹. Von allen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor.
- [7] μMoKα-Graphitmonochromator, λ = 0.71069 Å, Raumgruppe P2₁/n, Z = 4, a = 13.161(3), b = 7.694(2), c = 15.393(4) Å, β = 106.78(2)°, V = 1492.4(7) Å³, ρ_x = 2.01 g/cm³, F₀₀₀ = 864, 2θ: ω-96 Step-Scan-Datensammlung, 3081 unabhängige Reflexe (F₀ > 3σ(F)), R = 0.042.
- [8] B. E. R. Shilling, R. Hoffmann, J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 592.
- [9] R. J. Klingler, W. A. Butler, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5034; M. Yoshifuji, I. Sima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *ibid.* 103 (1983) 4587.
- [10] W. Malisch, M. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* 73 (1973) C 1.
- [11] **10a/b/c**: Fp = 160-161/96-97/168°C; Δ*G*⁺ [kcal/mol] = 14.2 (T_c = 270)/13.6 (T_c = 251)/14.2 (T_c = 263°C). **11**: Fp = 173-174°C.