

daß die geringere effektive Kernladung des Schwefels eine Abnahme aller Ionisierungsenergien um etwa 1 eV bedingt. Die $M^{0\pm}$ -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 $M^{0\pm}$ -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 $O_2PCl^{[1a]}$.

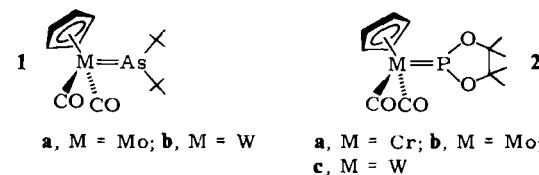
Eingegangen am 30. Mai 1984 [Z 857]

- [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. Peierlhoff, *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. Lysik, 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.

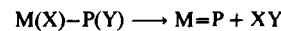
Neuartige Synthese von Komplexen mit Metall-Phosphor-Doppelbindungen**

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

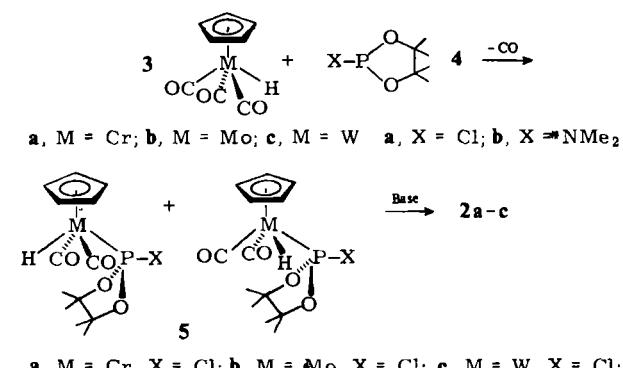
Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane $Cp(CO)_2M-ER_2$ ($E = P, As, Sb; M = Cr, Mo, W$) lassen sich, wie kürzlich an einigen Beispielen belegt, zu den Komplexen $Cp(CO)_2M=ER_2$ decarbonylieren^[1,2]. Die ME-Doppelbindung ist allerdings nur dann stabil, wenn sie durch sterisch anspruchsvolle 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*-Isomergemisch 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].



[*] 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 Dioxaphospholangruppe 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)₂W=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.

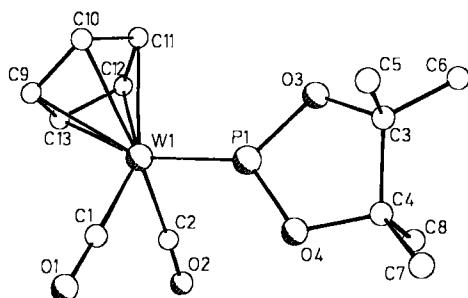
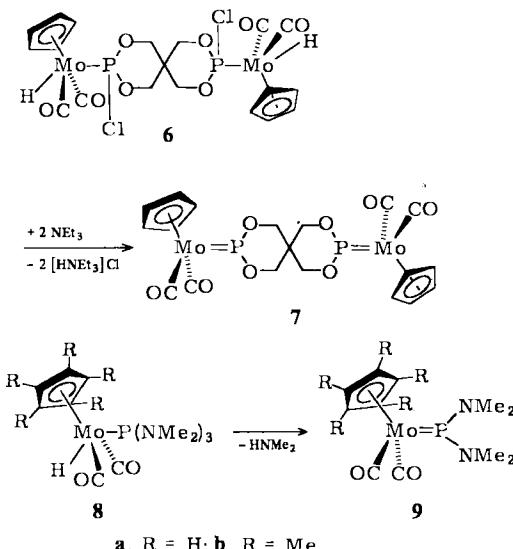


Abb. 1. Struktur von **2c** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: W1-P1 2.181(1), P1-O3 1.619(3), O3-C3 1.458(6); W1-P1-O3 132.3(1), W1-P1-O4 132.6(1), O3-P1-O4 95.1(2), C1-W1-C2 84.7(2). Weitere Einzelheiten zur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

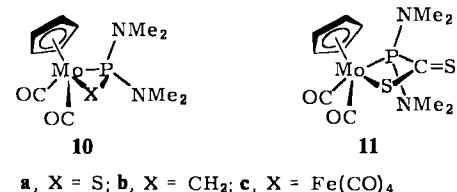
Die Bedeutung des hier vorgestellten Zugangs zu Systemen mit MP-Doppelbindungen wird durch die Synthese von so unterschiedlichen Komplexen wie **7** und **9** illu-



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

- M. Luksza, S. Himmel, W. Malisch, *Angew. Chem.* 95 (1983) 418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 416.
- 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.
- Diese Einschränkung gilt nicht bei photochemischer Erzeugung in CH₄- oder N₂-Matrix (vgl. [2a]).
- Die Decarbonylierung von Cp(CO)₂M=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.
- Zur direkten Synthese des ähnlichen Komplexes Cp(CO)₂Mo-POCH₂-CH₂N(tBu) aus Na[Mo(CO)₄Cp] und (tBu)₂NH-C₂H₅COPCl unter Auslassung der S-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.
- Arbeitsvorschrift **2c**: Eine Lösung von 669 mg (1.37 mmol)/259 mg (0.52 mmol) **5c**/**5a** 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, H₃C₅), 1.04 (s, 12H, H₃C); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 40.5 MHz, 35°C): δ=226.8, ¹J(³¹P)¹⁸³W)=847 Hz; IR (C₆H₆): ν(CO)=1947 vs, 1876 s cm⁻¹; Masse 452 (MS bezogen auf ¹⁸³W). - Ausbeute **2a/b** aus **5a/b** oder **5d**: 65/95%. Analog werden 7/9a/b erhalten: Ausbeute 34/40/74%; gelboranges/rotes/rotbraunes Kristallpulver; Fp=124 (Zers.)/98/96°C; ¹H-NMR (C₆H₆, 60 MHz, 30°C): δ=4.97 (s, 10H, H₃C₅), 4.74-3.30 (m, 8H, H₂C)/δ=5.27 (s, 5H, H₃C₅), 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.
- μ Mo₂-Graphitmonochromator, $\lambda=0.71069$ Å, Raumgruppe P₂1/n, $Z=4$, $a=13.161(3)$, $b=7.694(2)$, $c=15.393(4)$ Å, $\beta=106.78(2)$ °, $V=1492.4(7)$ Å³, $\rho_s=2.01$ g/cm³, $F_{000}=864$. 2θ: ω -96 Step-Scan-Datensammlung, 3081 unabhängige Reflexe ($F_0 > 3\sigma(F)$), $R=0.042$.
- B. E. R. Shilling, R. Hoffmann, J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 592.
- 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 (1981) 4587.
- W. Malisch, M. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* 73 (1973) C1.
- 10a/b/c**: Fp=160-161/96-97/168°C; $\Delta G^+ [kcal/mol]=14.2$ ($T_c=270$)/13.6 ($T_c=251$)/14.2 ($T_c=263$ °C). **11**: Fp=173-174°C.