

Isomers, bei **3d** läßt sich das  $\eta^2$ -Isomer selbst IR-spektroskopisch nicht mehr nachweisen. Bei **3c** hat das  $\eta^1$ -Isomer im Gleichgewicht bei Raumtemperatur in Hexan einen Anteil von <2%. Zunehmende Donorstärke der Arylgruppen ( $C_6H_4CF_3 < C_6H_5 < C_6H_4OMe$ ) und Austausch des Aldehyd-H-Atoms durch eine Arylgruppe<sup>[11]</sup> begünstigen somit das  $\eta^1$ - gegenüber dem  $\eta^2$ -Isomer.

$[(NH_3)_5Ru^{15}NN]^2\oplus$  zeigt eine  $\eta^1$ - $\eta^2$ - $\eta^1$ -Isomerisierungssequenz<sup>[9]</sup>, bei  $(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(N_2)$  konnten  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -Isomer unterhalb von  $-62^\circ C$  NMR-spektroskopisch nebeneinander nachgewiesen werden<sup>[10]</sup>. In der Regel liegen  $L_nM(XY)$ -Komplexe ( $XY = N_2, O_2, S=CR_2, Se=CR_2, RP=CR_2$  etc.) entweder in der  $\eta^1$ - oder in der  $\eta^2$ -Form vor. An Selenobenzaldehyd-Komplexen können nun  $\eta^1$ / $\eta^2$ -Gleichgewichte, die bei einer Reihe von stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen Bedeutung haben<sup>[11]</sup>, in Abhängigkeit von Zentralmetall, Substituenten, Solvens und Temperatur direkt gemessen werden.

Eingegangen am 24. Mai,  
in veränderter Fassung am 4. Juli 1984 [Z 851]

- [1] H. Fischer, S. Zeuner, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1365.
- [2] H. Fischer, S. Zeuner, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) C63.
- [3] H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 684.
- [4] Arbeitsvorschrift: Alle Arbeiten wurden unter  $N_2$  und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Eine Lösung von 1.0 g (1.7 mmol)  $[Et_4N](CO)_3W-C(H)(OMe)Ph$  in 30 mL  $CH_2Cl_2$  wird bei  $-90^\circ C$  mit 0.5 mL  $HBF_4$  (54% in  $Et_2O$ ) in 10 mL  $CH_2Cl_2$  versetzt. Nach 1 min Rühren gibt man zur tiefroten Lösung 100 mL Pentan von  $-90^\circ C$  und anschließend 0.40 g (1.7 mmol)  $[Et_4N]NCSe$  in 7 mL  $CH_2Cl_2$ . Die nun tiefblaue Lösung wird bei  $-75^\circ C$  mit Pentan/ $CH_2Cl_2$  (3:1) an Silicagel chromatographiert und die grüne Zone eluiert. Der nach Absaugen des Lösungsmittels erhaltenen grüne Rückstand wird bei  $-30^\circ C$  aus Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 500 mg (60%).
- [5] I. W. Stoltz, G. R. Dobson, R. K. Sheline, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 1264.
- [6] W. A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 95 (1983) 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 314; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 363.
- [7] **3a**: monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 3336.8(10)$ ,  $b = 686.6(2)$ ,  $c = 2376.6(6)$  pm,  $\beta = 97.95(2)^\circ$ ,  $Z = 16$ ,  $\rho_c = 2.43$  g cm $^{-3}$ , 3230 Reflexe,  $R_w = 0.046$  (Syntex P2<sub>1</sub>, Mo $K\alpha$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturermittlung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50954, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] **3b**:  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , Raumtemperatur):  $\delta = 12.10$  (s, 1), 7.85 (d, 2), 6.83 (d, 2), 3.83 (s, 3); IR ( $\nu(CO)$ , Hexan):  $\eta^1$ -**3b**: 2067 (m), 1954 (s), 1945 (s), 1937 (s) cm $^{-1}$ ;  $\eta^2$ -**3b**: 2092 (w), 2024 (vw), 1996 (m), 1982 (m), 1871 (m) cm $^{-1}$ . - **3c**:  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , Raumtemperatur):  $\delta = 7.53$  (s, 1), 7.48 (m, 4); IR ( $\nu(CO)$ , Hexan):  $\eta^2$ -**3c**: 2099 (m), 2032 (w), 2005 (s), 1989 (vs), 1981 (s) cm $^{-1}$ . - **3d**:  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , Raumtemperatur):  $\delta = 13.63$  (s, 1), 8.04 (d, 2), 6.97 (d, 2), 3.93 (s, 3); IR ( $\nu(CO)$ , Hexan):  $\eta^1$ -**3d**: 2058 (m), 1956 (s), 1945 (vs) cm $^{-1}$ .
- [9] J. N. Armor, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2560.
- [10] J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5087.
- [11] Vgl. z. B. M. Tsutsui, A. Courtney, *Adv. Organomet. Chem.* 16 (1977) 241; K. Tatsumi, M. Tsutsui, *J. Mol. Catal.* 13 (1981) 117; J. P. Collman, L. S. Hegedus: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Press, Mill Valley, CA, USA 1980.

## Synthese, Struktur und Reaktionen clusterstabilisierter Phosphaalkene\*\*

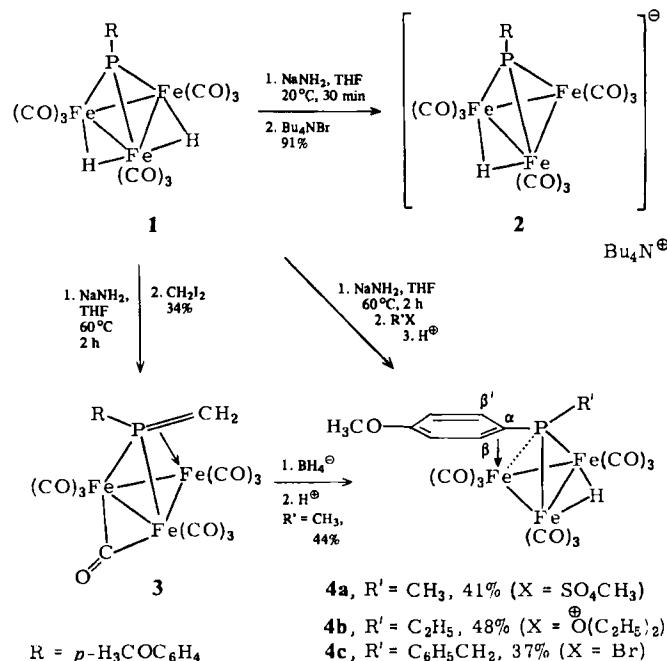
Von Konrad Knoll, Gottfried Huttner\*,  
Marek Wasiucionek und László Zsolnai

Phosphandiyliganden RP sind in neutralen Clustern als  $\mu_3$ -Brücken nützliche Baugruppen, die nicht in Reaktionen

[\*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. K. Knoll, Dr. M. Wasiucionek, Dipl.-Chem. L. Zsolnai  
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität Postfach 55 60, D-7750 Konstanz

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. M. W. dankt dem IAESTE für ein Stipendium.

des Clusters eingreifen<sup>[11]</sup>. Wir zeigen hier, daß nach doppelter Deprotonierung des Clusters  $[(\mu_3-RP)Fe_3(CO)_9(\mu_2-H)_2]$  **1** dieser über die  $\mu_3$ -RP-Gruppe mit Elektrophilen reagiert. Mit  $CH_2I_2$  entsteht der Cluster **3**, in dem erstmals ein Phosphaalken,  $RP=CH_2$ , als  $\mu_3$ - $\eta^2$ -Brücke stabilisiert ist; es läßt sich im Cluster zu einem neuartigen  $\mu_3$ - $\eta^3$ -Phosphinoliganden  $RPCH_3$  reduzieren. Der dabei entstehende Cluster **4** ist auch direkt aus dem Phosphandiyl-Komplex **1** zugänglich.



Der Dihydrido- $Fe_3$ -Cluster **1** ( $R = p-CH_3OC_6H_4$ )<sup>[2]</sup> reagiert mit  $NaNH_2$  unter Deprotonierung; kurze Reaktionszeiten führen bei  $20^\circ C$  zum Monoanion, das sich als  $Bu_4N^+$ -Salz **2** isolieren läßt. Nach der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[3]</sup> ähnelt das tetraedrische Gerüst des Anions von **2** dem von  $[(\mu_3-C_6H_5P)Fe_3(CO)_9(\mu_2-H)_2]$ <sup>[2]</sup> sehr. Die Lage der H-Brücke konnte direkt bestimmt werden; auch die unterschiedlichen FeFe-Abstände (267.8(3), 267.9(2), 271.8(3) pm) geben einen Hinweis auf die Position des H-Atoms, das wie erwartet die lange Bindung überbrückt<sup>[2]</sup>. Die FeP-Abstände (214.5(3), 216.3(3), 216.3(3) pm) sind im Mittel 1 pm kürzer als in  $[(\mu_3-C_6H_5P)Fe_3(CO)_9(\mu_2-H)_2]$ <sup>[2]</sup>.

Läßt man **1** bei  $60^\circ C$  2 h mit  $NaNH_2$  in Tetrahydrofuran (THF) reagieren, so entsteht eine außerordentlich luftempfindliche Substanz, bei der es sich nach Reaktivität und IR-Spektrum um ein Dianion handelt. Sie unterscheidet sich von dem Monoanion von **2** durch ihre  $\nu_{CO}$ -Absorbtionen: Die  $\nu_{CO}$ -Banden des Anions von **2** sind im Mittel um  $55$  cm $^{-1}$ , die des Dianions um  $120$  cm $^{-1}$  gegenüber denen von **1** langwellig verschoben. Mit  $CH_2I_2$  reagiert das Dianion zum Neutralkomplex **3**.

In **3** wird eine der PFe-Bindungen durch eine  $CH_2$ -Gruppe überbrückt. Der Verlust der  $\mu_2$ -H-Brücken von **1** wird durch eine  $\mu_2$ -CO-Gruppe elektronisch kompensiert. Der Ligand  $RP=CH_2$  kann als koordinativ stabilisiertes Phosphaalken aufgefaßt werden. Diese Deutung wird durch die Röntgen-Strukturanalyse von **3**<sup>[3]</sup> mit einem relativ kurzen PC-Abstand (176(1) pm) gestützt. In freien Phosphaalkenen ist die Bindung noch kürzer (168–172 pm)<sup>[5]</sup>. Eine ähnliche Koordination wird bei reduzierten Nitril-<sup>[6a]</sup> und Isonitrilliganden<sup>[6b]</sup> in  $Fe_3$ -Clustern beobachtet.

Der Phosphaalken-Komplex **3** lässt sich in einer  $\text{H}^\ominus/\text{H}^\oplus$ -Additionssequenz ( $\text{NaBH}_4$ , THF,  $20^\circ\text{C}$ , 15 min) zu **4a** hydrieren. **3** spaltet eine  $\text{CO}$ -Gruppe ab, die entstehende Koordinationslücke wird durch eine der  $\pi$ -Bindungen des Aryl-Liganden gefüllt. Diese neuartige Koordination eines Alkylarylphosphinoliganden wurde durch Strukturanalyse von **4c** bestätigt<sup>[3]</sup>:  $\text{FeC}_\alpha$  235.2(8),  $\text{FeC}_\beta$  286.3(8) pm;  $\text{C}_\beta$  ist nicht koordiniert ( $\text{FeC}_\beta$  314.3(8) pm). Das  $\text{P}$ -Atom ist aus sterischen Gründen nur an die beiden Fe-Atome gebunden, die das Brücken-H-Atom tragen ( $\text{FeP}$ : 219.9(3), 217.1(3) pm); der Abstand zum dritten Fe-Atom beträgt 252.5(3) pm. Die H-verbrückte FeFe-Bindung ist mit 270.3(3) pm wie üblich länger als die beiden anderen FeFe-Bindungen (265.0(3), 264.7(3) pm). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4a** zeigt mit einem  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Muster, daß in Lösung die Positionen  $\beta$  und  $\beta'$  rasch ausgetauscht werden.

**4a-c** sind einfacher aus **1** durch doppelte Deprotonierung, Alkylierung und Protonierung zugänglich. Diese Reaktionssequenz zeigt ebenso wie die Bildung von **3**, daß  $\mu_3$ -RP-Liganden in anionischen Clustern nucleophile Zentren sind, die den Aufbau ungewöhnlicher Ligandensysteme ermöglichen.

Eingegangen am 18. Mai,  
in gekürzter Fassung am 23. Mai 1984 [Z 839]

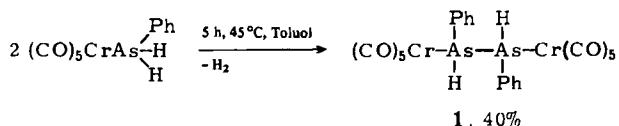
- [1] a) G. Huttner, J. Schneider, H. D. Müller, G. Mohr, J. von Seyerl, L. Wohlfahrt, *Angew. Chem.* 91 (1979) 82; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 77; b) J. Schneider, G. Huttner, *Chem. Ber.* 116 (1983) 917.  
 [2] G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 161.  
 [3] 2: monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 1076.4(6)$ ,  $b = 1394.0(8)$ ,  $c = 2858(2)$  pm,  $\beta = 118.02(5)^\circ$ ,  $Z = 4$ , 3602 Reflexe,  $R_1 = 0.064$ ; 3: triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 823.7(5)$ ,  $b = 993.4(8)$ ,  $c = 1355(1)$  pm,  $\alpha = 91.80(6)^\circ$ ,  $\beta = 102.72(5)^\circ$ ,  $\gamma = 86.26(5)^\circ$ ,  $Z = 2$ , 2407 Reflexe,  $R_1 = 0.057$ ; 4c: triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 941.1(8)$ ,  $b = 1054(1)$ ,  $c = 1320(1)$  pm,  $\alpha = 103.00(7)^\circ$ ,  $\beta = 92.13(7)^\circ$ ,  $\gamma = 76.84(7)^\circ$ ,  $Z = 2$ , 2376 Reflexe,  $R_1 = 0.045$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50924, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [4] PC-Einfachbindung: 183–184 pm; D. E. C. Corbridge: *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam 1974, S. 393.  
 [5] Neuere Übersicht: R. Appel, F. Knoll, J. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731, zit. Lit.  
 [6] a) M. A. Andrews, G. v. Buskirk, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7245; b) M. I. Bruce, T. W. Hambley, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2385.

## Einfache Synthese von PhAs=AsPh-Komplexen\*\*

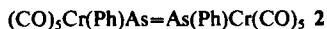
Von Gottfried Huttner\* und Ibrahim Jibril

Liganden  $\text{RX}=\text{XR}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ), in denen die reaktive Doppelbindung durch „side-on“-Koordination geschützt ist<sup>[1]</sup>, sind im Gegensatz zu den freien Liganden<sup>[2]</sup> auch für kleine Reste  $\text{R}$  stabil. Sie können als Quellen für Verbrückungen mit freier  $\text{X}=\text{X}$ -Doppelbindung eingesetzt werden<sup>[1]</sup>. In der Dehydrierung komplexgebundener Diarsane fanden wir einen sehr einfachen, ergiebigen Zugang zu den nur schwer herstellbaren Diarsen-Liganden<sup>[3]</sup>.

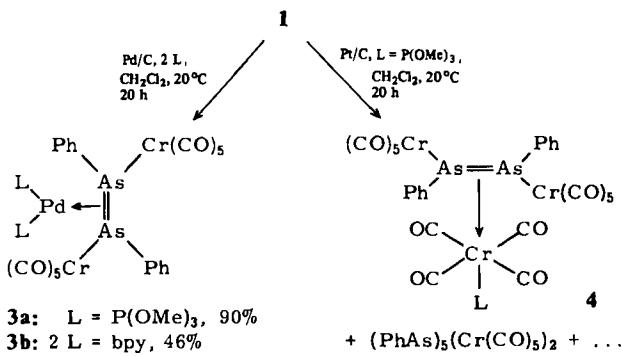
Der Diarsanchromkomplex **1** bildet sich aus  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ph})\text{AsH}_2$ <sup>[4]</sup> bei längerem Erwärmen auf  $45^\circ\text{C}$  in Toluol. Eine Bestrahlung wie bei der Synthese



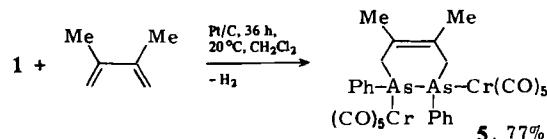
von  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPhAs}(\text{H})-(\text{H})\text{AsPhMn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ <sup>[4]</sup> aus  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPhAsH}_2$  ist nicht erforderlich. Setzt man **1** mit  $\text{Pd/C}$  im Molverhältnis 10:1 bei  $20^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  um, so entsteht innerhalb 30 min 1 mol  $\text{H}_2$ . Die dabei gebildeten schwarzen Verbindungen sind in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  löslich, konnten aber chromatographisch nicht getrennt werden. Verwendet man **1** und  $\text{Pd/C}$  im Molverhältnis 1:1 und setzt  $\text{P}(\text{OMe})_3$  oder  $\text{bpy}$  zu, so wird der bei der Dehydrierung vermutlich zunächst gebildete Komplex **2** als  $\text{Pd}$ -Addukt **3** stabilisiert.



Die Komplexe **3a** und **3b** enthalten nach den Ergebnissen der Röntgen-Strukturanalysen<sup>[5]</sup> planar koordiniertes Palladium: Zwei Koordinationsstellen werden von den Donoratomen der Liganden  $\text{L}$ , die dritte Stelle wird von der  $\pi$ -Bindung des „Arsenobenzol“-Liganden  $\text{PhAs}=\text{AsPh}$  besetzt<sup>[6]</sup>. Die  $\text{Pd}-\text{As}$ -Abstände betragen für **3a** 246(2) und für **3b** 239(1) pm. Die Länge der koordinierten  $\text{As}=\text{As}$ -Bindung ist für **3a** 236.6(2) und für **3b** 236.0(6) pm. Die an die „freien Elektronenpaare“ der koordinierten Arsenobenzol-Liganden gebundenen  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen zeigen  $\text{As}-\text{Cr}$ -Abstände von 251(3) pm für **3a** und 248(1) pm für **3b**. Die Koordination des  $\text{RAs}=\text{AsR}$ -Liganden an  $\text{Pd}$  ähnelt damit der Koordination von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{P}=\text{PC}_6\text{F}_5$  an  $\text{Pt}$  in  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5\text{P}=\text{PC}_6\text{F}_5)$ <sup>[7]</sup>. Die Koordination des Arsenobenzol-Liganden an drei Organometall-Fragmenten entspricht der in  $[(\text{CO})_5\text{M}]_3\text{PhX}=\text{XPh}$  ( $\text{M} = \text{Cr}$ ,  $\text{X} = \text{P}^{[1a]}$ ;  $\text{M} = \text{Cr}$ ,  $\text{X} = \text{As}^{[3a]}$ ,  $\text{M} = \text{W}$ ,  $\text{X} = \text{Sb}^{[8]}$ ).



Verwendet man  $\text{Pt/C}$  anstelle von  $\text{Pd/C}$ , so nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf, da unter den Reaktionsbedingungen  $\text{Pt}$  nicht aus dem Metallverband gelöst wird. Neben Cycloarsankomplexen, von denen  $(\text{PhAs})_3(\text{Cr}(\text{CO})_5)_2$  als kristalline Substanz strukturanalytisch charakterisiert werden konnte, erhält man **4**, dessen Bau<sup>[5]</sup> ( $\text{As}=\text{As}$  234(1),  $\text{As}-\text{Cr}_{\text{end-on}}$  249(1),  $\text{As}-\text{Cr}_{\text{side-on}}$  260(1) pm) dem von  $((\text{CO})_5\text{Cr})_3\text{PhAs}=\text{AsPh}^{[3a]}$  entspricht. Die Substitution einer  $\text{CO}$ -Gruppe durch  $\text{P}(\text{OMe})_3$  bei der Bildung von **4** ist vermutlich heterogen katalysiert<sup>[9]</sup>, als Zwischenstufe ist auch hier **2** anzusehen. Folgende Afbangreaktion spricht dafür:



[\*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. I. Jibril

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. I. J. dankt dem DAAD für ein Stipendium.