

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>[1]</sup> begünstigen somit das  $\eta^1$ - gegenüber dem  $\eta^2$ -Isomer.

$[(NH_3)_5Ru^{15}N]^{2+}$  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 erhaltene grüne Rückstand wird bei  $-30^\circ C$  aus Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 500 mg (60%).  
 [5] I. W. Stolz, 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,  $R_w = 0.046$  (Syntax P2<sub>1</sub>, MoK $\alpha$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung 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\*\*

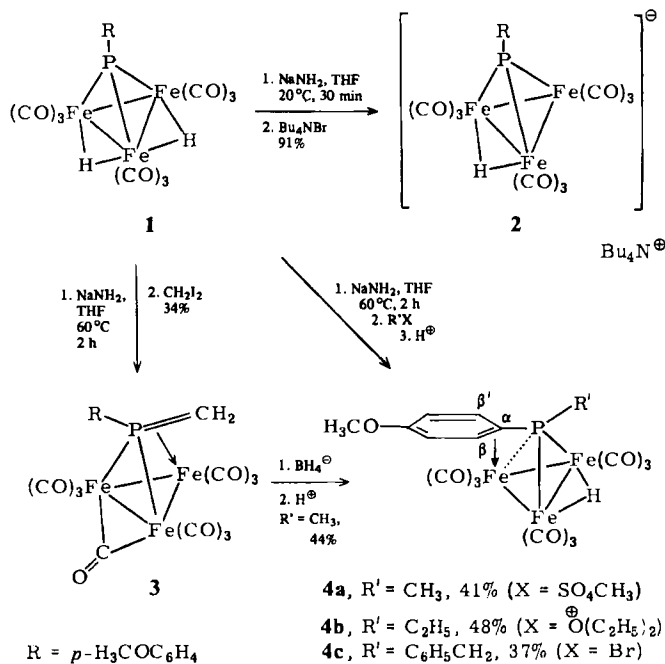
Von Konrad Knoll, Gottfried Huttner\*, Marek Wasiucionek und Laszlo Zsolnai

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>[1]</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** ( $R = p\text{-}CH_3OC_6H_4$ )<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  $[(\mu_3-C_6H_5P)Fe_3(CO)_9(\mu_2-H)_2]^{2-}$  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  $[(\mu_3-C_6H_5P)Fe_3(CO)_9(\mu_2-H)_2]^{2-}$ .

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  $\nu_{CO}$ -Absorptionen: Die  $\nu_{CO}$ -Banden des Anions von **2** sind im Mittel um  $55 \text{ cm}^{-1}$ , die des Dianions um  $120 \text{ cm}^{-1}$  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<sup>[4]</sup> 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  $H^{\ominus}/H^{\oplus}$ -Additionssequenz ( $NaBH_4$ , THF,  $20^{\circ}C$ , 15 min) zu **4a** hydrieren. **3** spaltet eine CO-Gruppe ab, die entstehende Koordinationslücke wird durch eine der  $\pi$ -Bindungen des Aryl-Liganden gefüllt. Diese neuartige Koordination eines Alkylarylphosphinliganden wurde durch Strukturanalyse von **4c** bestätigt<sup>[3]</sup>:  $FeC_{\alpha}$  235.2(8),  $FeC_{\beta}$  286.3(8) pm;  $C_{\beta'}$  ist nicht koordiniert ( $FeC_{\beta'}$ , 314.3(8) pm). Das P-Atom ist aus sterischen Gründen nur an die beiden Fe-Atome gebunden, die das Brücken-H-Atom tragen ( $FeP$ : 219.9(3), 217.1(3) pm); der Abstand zum dritten Fe-Atom beträgt 252.5(3) pm. Die H-verbrückte Fe-Fe-Bindung ist mit 270.3(3) pm wie üblich länger als die beiden anderen Fe-Fe-Bindungen (265.0(3), 264.7(3) pm). Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **4a** zeigt mit einem  $A_2B_2$ -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\*\*

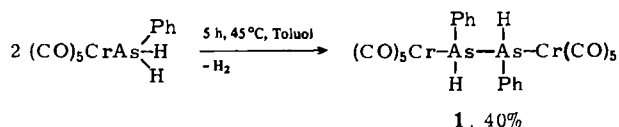
Von Gottfried Huttner\* und Ibrahim Jibril

Liganden  $RX=XR$  ( $X=P, As, Sb$ ), 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 R stabil. Sie können als Quellen für Verbrückungen mit freier  $X=X$ -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>.

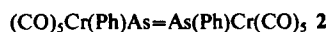
Der Diarsanochromkomplex **1** bildet sich aus  $(CO)_5Cr(Ph)AsH_2$ <sup>[4]</sup> bei längerem Erwärmen auf  $45^{\circ}C$  in Toluol. Eine Bestrahlung wie bei der Synthese

[\*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. I. Jibril  
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

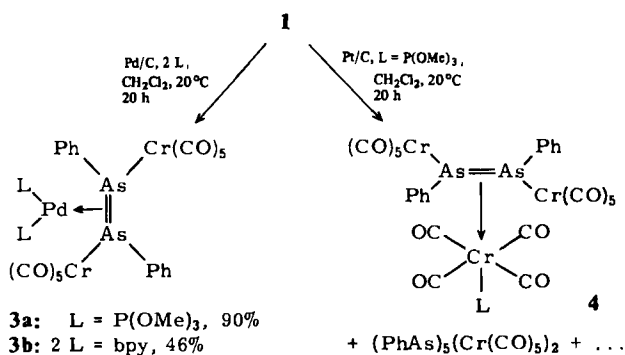
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. I. J. dankt dem DAAD für ein Stipendium.



von  $Cp(CO)_2MnPhAs(H)-(H)AsPhMn(CO)_2Cp$ <sup>[4]</sup> aus  $Cp(CO)_2MnPhAsH_2$  ist nicht erforderlich. Setzt man **1** mit Pd/C im Molverhältnis 10:1 bei  $20^{\circ}C$  in  $CH_2Cl_2$  um, so entsteht innerhalb 30 min 1 mol  $H_2$ . Die dabei gebildeten schwarzen Verbindungen sind in  $CH_2Cl_2$  löslich, konnten aber chromatographisch nicht getrennt werden. Verwendet man **1** und Pd/C im Molverhältnis 1:1 und setzt  $P(OMe)_3$  oder bpy zu, so wird der bei der Dehydrierung vermutlich zunächst gebildete Komplex **2** als 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 L, die dritte Stelle wird von der  $\pi$ -Bindung des „Arsenobenzol“-Liganden  $PhAs=AsPh$  besetzt<sup>[6]</sup>. Die Pd-As-Abstände betragen für **3a** 246(2) und für **3b** 239(1) pm. Die Länge der koordinierten As=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  $Cr(CO)_5$ -Gruppen zeigen As-Cr-Abstände von 251(3) pm für **3a** und 248(1) pm für **3b**. Die Koordination des  $RAs=AsR$ -Liganden an Pd ähnelt damit der Koordination von  $C_6F_5P=PC_6F_5$  an Pt in  $(Ph_3P)_2Pt(C_6F_5P=PC_6F_5)$ <sup>[7]</sup>. Die Koordination des Arsenobenzol-Liganden an drei Organometall-Fragmenten entspricht der in  $[(CO)_5M]_3PhX=XPh$  ( $M=Cr, X=P$ <sup>[1a]</sup>;  $M=Cr, X=As$ <sup>[3a]</sup>;  $M=W, X=Sb$ <sup>[8]</sup>).



Verwendet man Pt/C anstelle von Pd/C, so nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf, da unter den Reaktionsbedingungen Pt nicht aus dem Metallverband gelöst wird. Neben Cycloarsankomplexen, von denen  $(PhAs)_5(Cr(CO)_5)_2$  als kristalline Substanz strukturanalytisch charakterisiert werden konnte, erhält man **4**, dessen Bau<sup>[5]</sup> ( $As=As$  234(1),  $As-Cr_{end-on}$  249(1),  $As-Cr_{side-on}$  260(1) pm) dem von  $((CO)_5Cr)_3PhAs=AsPh$ <sup>[3a]</sup> entspricht. Die Substitution einer CO-Gruppe durch  $P(OMe)_3$  bei der Bildung von **4** ist vermutlich heterogen katalysiert<sup>[9]</sup>, als Zwischenstufe ist auch hier **2** anzusehen. Folgende Abfangreaktion spricht dafür:

