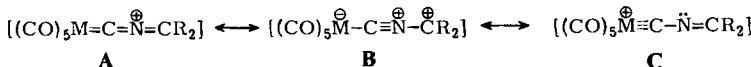


gung von **B** (Isocyanid-Komplex mit einem Carbeniumzentrum in α -Stellung zur Isocyanidgruppe) beschrieben. Grenzstruktur **C** ließe eine entgegengesetzte Abfolge der C-N-Abstände erwarten.



Im UV/VIS-Spektrum weisen **2a–2c** vier Absorptionsbanden auf, von denen jeweils zwei stark überlappen. Die beiden niederenergetischen Banden ($S_1 \leftarrow S_0$, $S_2 \leftarrow S_0$) lassen sich nach einer für **2b** durchgeföhrten HMO-Berechnung Charge-Transfer(CT)-Übergängen aus Metall-d-Orbitalen in das hauptsächlich am Liganden lokalisierte LUMO der Komplexe zuordnen. Für die höherenergetischen Übergänge ($S_3 \leftarrow S_0, \dots$) sind mehrere Möglichkeiten in Betracht zu ziehen ($M \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -, Intraligand-, d-d-Übergänge).

Ungewöhnlich ist das photochemische Verhalten von **2a** und **2b**. Bei Einstrahlung in die langwellige Bandengruppe^[13] fragmentieren die Liganden unter Abspaltung von CR_2 ; das Dimer $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ kann in ca. 30% Ausbeute isoliert werden. Das Restmoleköl $[(\text{CO})_5\text{M}-\text{CN}]^\oplus$ ist unter den Reaktionsbedingungen instabil und reagiert zu Verbindungen weiter, die keine Absorptionen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich mehr enthalten. Für einen Bruch der M-C^1 -Bindung gibt es keine Hinweise. Bestrahlt man hingegen nur mit Licht der Wellenlänge $300 \text{ nm} < \lambda < 500 \text{ nm}$ (Bereich der beiden kurzweligen Absorptionen), so lässt sich unter sonst gleichen Bedingungen auch bei wesentlich längerer Bestrahlungsdauer keine Photoreaktion beobachten. Überraschenderweise findet also keine Relaxation aus den höher angeregten Zuständen in den ersten angeregten Zustand statt. Bei Einstrahlung in die kurzwellige Bandengruppe tritt jedoch Fluoreszenz auf (Emissionsmaximum: **2a**: $\lambda = 480 \text{ nm}$, **2b**: 425 nm , **2c**: 460 nm). Der Singulettcharakter der angeregten Zustände folgt aus den hohen Extinktionskoeffizienten im Absorptionsspektrum, die beim Wechsel vom Wolfram- zum Chromkomplex (**2c** → **2a**: Abnahme der Spin-Bahn-Kopplung) nicht kleiner werden, und aus der geringen Fluoreszenzlebensdauer von **2b** (11 ns). Wegen der geringen Fluoreszenzquantenausbeute ($< 10^{-3}$) ist jedoch damit zu rechnen, daß Triplet-Zustände an der Relaxation der höher angeregten Zustände beteiligt sind. Die Komplexe **2a–2c** gehören somit zu den wenigen Verbindungen, bei denen Fluoreszenz aus höher angeregten Zuständen beobachtet wird^[14].

Eingegangen am 26. September,
ergänzt am 30. November 1984 [Z 1011]

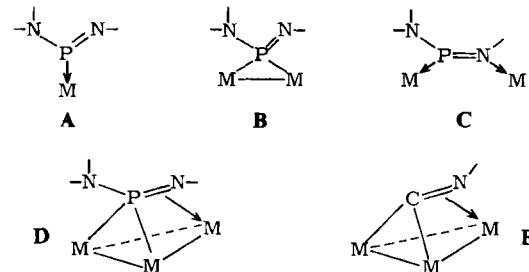
- [1] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 59.
- [2] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [3] M. J. Doyle, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, J. McMeeking, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1494.
- [4] H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) 201.
- [5] Arbeitsvorschrift: In eine Lösung von 3 mmol **1a–1c** in 25 mL Pentan/ CH_2Cl_2 (1:4) leitet man bei -100°C 15 min BF_3 ein und röhrt dann 2 h bei -60°C . Nach Entfernen des Solvens bei -30°C wäscht man den Rückstand mehrmals mit Pentan und kristallisiert schließlich aus CH_2Cl_2 um. Ausbeute an **[2a–2c]BF₄**: ca. 75%.
- [6] IR (CH_2Cl_2 , -10°C , [cm^{-1}]): **2a**: $\nu(\text{CO}) = 2103$ (s), 2008 (s), $\nu(\text{C}=\text{N}=\text{C}) = 1888$ (m); **2b**: $\nu(\text{CO}) = 2107$ (m), 2005 (sh), 1994 (s), $\nu(\text{C}=\text{N}=\text{C}) = 1926$ (vs); **2c**: $\nu(\text{CO}) = 2117$ (s), 2024 (s), 1999 (s), $\nu(\text{C}=\text{N}=\text{C}) = 1880$ (m). ¹³C-NMR (CD_2Cl_2 (Solvens und Standard), -30°C): **2a**: $\delta = 211.8$ (*trans*-CO), 209.5 (*cis*-CO), 200.4 (C¹), 166.5 (C³); **2c**: $\delta = 191.7$ (*trans*-CO), 189.1 (*cis*-CO), 182.3 (C¹), 166.1 (C³). – UV/VIS (CH_2Cl_2 , -30°C , [nm], lg ϵ jeweils ca. 3.9): **2a**: $\lambda = 695, 630, 418, 395$; **2b**: $\lambda = 676, 605, 377, 355$; **2c**: $\lambda = 625, 580, 418, 395$.

- [7] E. O. Fischer, H. J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler, G. Huttner, *Angew. Chem.* 88 (1976) 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 623.
- [8] G. Christian, H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 184.
- [9] R. Märkl, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 267 (1984) 277.
- [10] **[2b]BF₄**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 15.811(4)$, $b = 12.657(4)$, $c = 12.966(3) \text{ \AA}$, $\beta = 111.98(2)^\circ$, $V = 2406 \text{ \AA}^3$, $\rho_c = 1.57 \text{ g cm}^{-3}$, 2364 Reflexe, $R_w = 0.048$ (Messung bei -50°C , Syntex P2₁, MoK α). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51135, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] H. Berke, P. Härtter, G. Huttner, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* 219 (1981) 317.
- [12] U. Schubert, D. Neugebauer, P. Hofmann, B. E. R. Schilling, H. Fischer, A. Motsch, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3349.
- [13] Fallfilmbestrahlungsapparatur (nach Prof. Dr. de Meijere) der Fa. Normag; Hg-Hochdrucklampe TQ 718 (Fa. Heraeus, Hanau); Komplezkonzentration: $2.1 \cdot 10^{-3}$ mol/L in CH_2Cl_2 bei -20°C ; Bestrahlungsdauer: 1 h (**2a**), 5 h (**2b**); Duranglasfilter bei Bestrahlung mit $\lambda > 300 \text{ nm}$, Duranglas und ammoniakalische CuSO_4 -Lösung bei Bestrahlung im Bereich $300 \text{ nm} < \lambda < 500 \text{ nm}$.
- [14] N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin Cummings Publishing Co., Menlo Park, CA, USA 1978, S. 148.

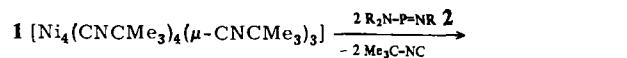
Amino(imino)phosphane als flächenüberbrückende Komplexliganden

Von Otto J. Scherer*, Richard Walter und William S. Sheldrick

Amino(imino)phosphane $>\text{N}-\text{P}=\text{N}-$ sind vielseitige Komplexliganden^[11]: Neben der bevorzugten terminalen *P*-Koordination (**A**)^[11] kennt man Beispiele mit μ -*P*- (**B**)^[2a] sowie *N,P*-Koordination (**C**)^[2b].



Aus dem Isocyanid-Cluster $[\text{Ni}_4(\text{CNCMe}_3)_7]$ **1**^[3a] und $\text{R}_2\text{N}-\text{P}=\text{NR}$ **2**, $\text{R}=\text{SiMe}_3$, erhielten wir nun den Ni_4 -Cluster **3**, bei dem drei Dreiecksflächen durch zwei $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-R}_2\text{N}-\text{P}=\text{NR}-$ und einen $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}\equiv\text{N}-\text{CMe}_3$ -Liganden wie in **D** bzw. **E** überbrückt sind (Abb. 1).



$\text{R} = \text{SiMe}_3$

3 bildet dunkelrote Kristalle^[4], die in Benzol, Toluol, Pentan, Dichlormethan und Diethylether leicht, in Acetonitril aber schwer löslich sind. Im ¹H-NMR-Spektrum^[5] des chiralen Ni_4 -Clusters **3** beobachtet man fünf Me_3C - sowie vier Me_3Si -Signale. Temperaturabhängige Messungen (-60 bis $+60^\circ\text{C}$) ergeben nur unterhalb von 0°C eine

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. R. Walter,
Prof. Dr. W. S. Sheldrick
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern