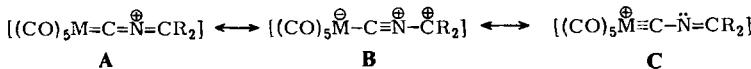


gung von **B** (Isocyanid-Komplex mit einem Carbeniumzentrum in α -Stellung zur Isocyanidgruppe) beschrieben. Grenzstruktur **C** ließe eine entgegengesetzte Abfolge der C-N-Abstände erwarten.



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-C¹-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]

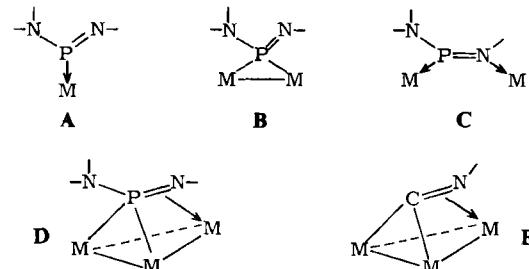
- [1] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 59.
- [2] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [3] M. J. Doyle, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, J. McMeeking, *J. Chem. Soc. 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**] BF_4^- : ca. 75%.
- [6] IR (CH_2Cl_2 , -10°C , $[\text{cm}^{-1}]$): **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). ^{13}C -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); Komplexb Konzentration: $2.1 \cdot 10^{-3}$ 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.

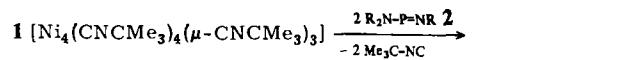
Amino(imino)phosphane als flächenüberbrückende Komplexliganden

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 $\mu_3-\eta^2$ - $\text{R}_2\text{N}-\text{P}=\text{NR}-$ und einen $\mu_3-\eta^2-\text{C}\equiv\text{N}-\text{CMe}_3$ -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

Veränderung des Signalmusters, da die Rotation um die R₂N-P-Bindungen eingefroren wird. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum^[5] findet man für die beiden Doublets der P-Atome (unterschiedliche Umgebung, Abb. 1) eine ungewöhnlich große Hochfeldverschiebung.

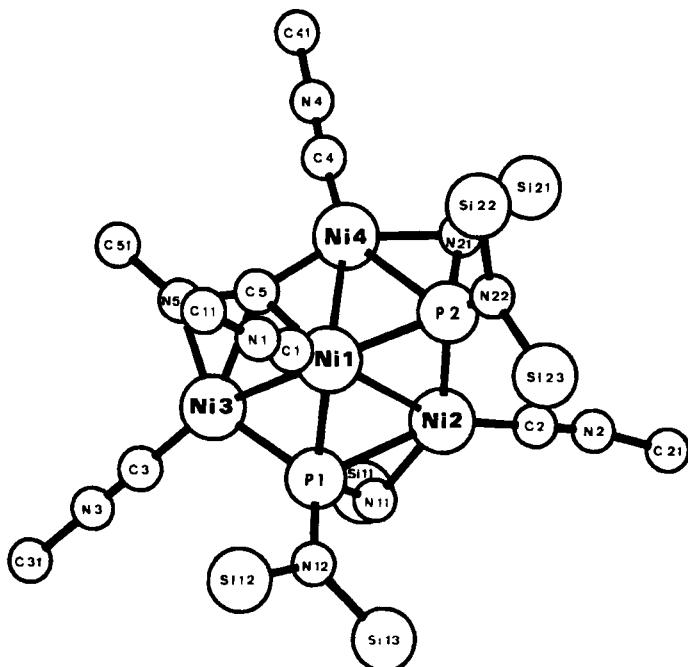


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall (Methygruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^{\circ}$] (siehe auch Text): Ni1-Ni2 2.493(2), Ni1-Ni3 2.451(2), Ni1-Ni4 2.422(2), Ni2- \cdots Ni3 3.887(2), Ni2- \cdots Ni4 3.494(2), Ni3- \cdots Ni4 3.667(2), Ni1-CS 1.913(8), Ni4-CS 1.788(11), Ni3-CS 2.112(11), Ni3-N5 1.880(9), Ni1-P1 2.195(4), Ni3-P1 2.143(3), Ni2-P1 2.372(3), Ni2-N11 1.959(8), P1-N11 1.610(10), P1-N12 1.732(8), Ni1-P2 2.176(3), Ni2-P2 2.143(4), Ni4-P2 2.409(3), Ni4-N21 1.949(8), P2-N21 1.596(8), P2-N22 1.709(9), Mittelwert der terminalen C=N-Bindungen 1.156, C5-Ebene Ni1, Ni3, Ni4 0.63, P1-Ebene Ni1, Ni2, Ni3 1.08, P2-Ebene Ni1, Ni2, Ni4 1.45; Ni3-CS-N5 61.4(6), Ni3-N5-C5 80.6(6), Ni2-P1-N11 55.0(3), Ni2-N11-P1 82.7(4), N11-P1-N12 104.3(4), Ni4-P2-N21 53.7(3), Ni4-N21-P2 85.0(4), N21-P2-N22 107.7(4); Diederwinkel: N12-P1-N11-Si11 127.9, N22-P2-N21-Si21 77.7, Ni3-CS-N5-C51 154.2.

Die Kristallstrukturanalyse^[6] (Abb. 1) zeigt, daß 3 wie das Edukt 1^[3a] aus einer gestauchten trigonalen Pyramide (Abstand von Ni1 zur Ebene Ni2, Ni3, Ni4 = 1.22 Å) besteht, deren Basis (Ni2, Ni3, Ni4) deutliche Unterschiede in den Ni- \cdots Ni-Abständen (3.494(2)-3.887(2) Å) aufweist. Die Abstände des apicalen Ni1-Atoms zu den basalen Ni-Atomen liegen mit einem Mittelwert von 2.455 Å deutlich oberhalb des bei 1 (2.338 Å)^[3a] gefundenen Wertes. Der Unterschied zwischen dem Abstand Ni1-C1 (1.851(13) Å = längste Bindung) und dem Mittelwert (1.770 Å) der Ni-C-Abstände zwischen den basalen Ni-Atomen und deren terminalen Me₃C-NC-Liganden ist bei 3 mit 0.081 Å geringfügig; dies ist bei 1 mit 0.34 Å anders^[3a]. Der strukturell interessanteste Aspekt ist die μ₃-η²-Koordination des C≡N- und des -P=N-Ligandenteils (Abb. 1 sowie D und E). Me₃C-NC als Vierelektronen-Donor (E) ergänzt den kürzlich bei [Fe₃(CO)₉(μ₃-η²-CNCMe₃)]^[7] gefundenen Koordinationstyp, bei dem Me₃C-NC als Sechselektronen-Donor (2σ- und 4π-Elektronen) fungiert, um eine neue Variante der Flächenüberbrückung. C5-N5-Abstand (1.316(13) Å) und C5-N5-C51-Winkel (131.5(9)°) sowie ν(CN) bei 1595 (s) cm⁻¹ (ν(CN)(Pentan) der terminalen Liganden = 2090 (s), 2060 (vs), 2015 (sh) cm⁻¹) charakterisieren diesen Strukturtyp.

Bei 1 konnte wegen einer Fehlordnung im Kristall für die drei verbrückenden Isocyanidliganden nicht zwischen einer Flächen- oder Kantenüberbrückung unterschieden werden^[3a]; später^[3b,c] wird nur noch die Kantenüberbrückung diskutiert.

Der bei 3 erstmals gefundene Koordinationstyp D eines dreibindigen Phosphazens (vgl. dazu die kürzlich verifizierte μ₃-η²-Brücke eines an einem Fe₃-Cluster erzeugten Phosphaalkenliganden^[8]) weist zum Unterschied von B und C folgende Besonderheiten auf: Die P=N-Bindung ist im Mittel länger (1.603 Å) als im Edukt 2 (1.545(2) Å)^[9]. Bei den Koordinationstypen B (Pt₃-Cluster mit zwei μ-R₂N-P=NR- und einem μ-CNCMe₃-Liganden)^[2a] und C ([Re₂(CO)₆(μ-Br)₂(μ-RR'N-P=NR')], R=SiMe₃, R'=CMe₃)^[2b] ist die P=N-Bindung maximal 0.02 Å länger. Die ³¹P{¹H}-NMR-Signale^[5] von 3 sind gegenüber denen von zugesetztem 2 (δ =327) um ca. 155 pm hochfeldverschoben; beim Koordinationstyp B^[2a] sind es nur ca. 30-40 ppm, bei C^[2b] nur ca. 24 ppm.

Mit der Synthese von 3^[10] wurde ein weiteres Beispiel für die Verdrängung von verbrückenden Isocyanidliganden durch dreibindige Phosphazene gefunden. Es wird immer deutlicher, daß Liganden des Typs >N-P=N- offensichtlich ein ähnliches Koordinationsverhalten aufweisen wie Isocyanidliganden^[11].

Eingegangen am 16. Oktober 1984 [Z 1039]

- [1] O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 582.
- [2] a) O. J. Scherer, R. Konrad, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1; b) O. J. Scherer, J. Kerth, R. Anselmann, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1003; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 984.
- [3] a) V. W. Day, R. O. Day, J. S. Kristoff, F. J. Hirsekorn, E. L. Muettterties, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2571; b) M. G. Thomas, W. R. Pretzer, B. F. Beier, F. J. Hirsekorn, E. L. Muettterties, *ibid.* 99 (1977) 743; c) E. L. Muettterties, E. Band, A. Kokorin, W. R. Pretzer, M. G. Thomas, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1552.
- [4] Arbeitsvorschrift: 3: Zu einer Lösung von 390 mg (0.477 mmol) 1^[3b] in 6 mL Benzol tropft man bei Raumtemperatur innerhalb von 5 min eine Lösung von 266 mg (0.954 mmol) 2 [12] in 2 mL Benzol und röhrt 20 min weiter. Nach Abziehen des Benzols im Vakuum wird der ölige Rückstand unter Rühren mit 5 mL Acetonitril versetzt, wobei ein rotes Pulver ausfällt, das nach Abpipettieren der Lösung viermal mit je 2 mL Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man nimmt 3 in 2 mL Toluol auf, versetzt mit 3 mL Acetonitril und läßt bei -20°C innerhalb 1 d auskristallisieren. Die Kristalle werden zweimal mit je 2 mL Acetonitril gewaschen und 2 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute 203 mg (40%).
- [5] ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]Toluol, 293 K, TMS int.): δ (Me₃C)=1.71 (s, 9 H), 1.36 (s, 9 H), 1.32 (s, 9 H), 1.19 (s, 9 H), 1.08 (s, 9 H); δ (Me₃Si)=0.77 (s, 18 H), 0.65 (s, 18 H), 0.56 (s, 9 H), 0.15 (s, 9 H); ³¹P{¹H}-NMR ([D₆]Toluol, 293 K, H₃PO₄ ext.): δ =170.6 (d), 173.8 (d), J_{PP} =40.6.
- [6] Monoklin, Raumgruppe P₂/*c*, a =11.449(3), b =48.931(8), c =13.040(4) Å, β =110.88(2) $^{\circ}$, Z =4, $p_{\text{ber.}}$ =1.18 g·cm⁻³. 8608 unabhangige Reflexe (M_{Ko} , $F_0^2 \geq 3.0\sigma(F_0)$, $2\theta \leq 45^{\circ}$); R =0.071, R_w =0.071. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51100, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [7] M. I. Bruce, T. W. Hambley, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2385.
- [8] K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucionek, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* 96 (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 739.
- [9] S. Pohl, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3159.
- [10] Setzt man 1 und 2 im Molverhältnis 1:1 um (analog zur Arbeitsvorschrift für 3 [4]), dann bilden sich in ca. 50% Ausbeute rote Kristalle von [Ni₄(CNCMe₃)₄(μ₃-η²-CNCMe₃)₂(μ₃-η²-R₂N-P=N)], R=SiMe₃. ¹H-NMR (vgl. [5]): δ (Me₃C)=1.77 (s, 9 H), 1.65 (s, 9 H), 1.32 (s, 9 H), 1.24 (s, 9 H), 1.23 (s, 9 H), 0.81 (s, 9 H); δ (Me₃Si) 0.73 (s, 18 H), 0.39 (s, 9 H); ³¹P{¹H}-NMR (vgl. [5]): δ =178.0 (s). IR (Pentan): ν (CN)=2090 (s), 2055 (vs), 1600 (m) cm⁻¹.
- [11] Neueste Übersichten: Y. Yamamoto, *Coord. Chem. Rev.* 32 (1980) 193; E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 209.
- [12] O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2123.