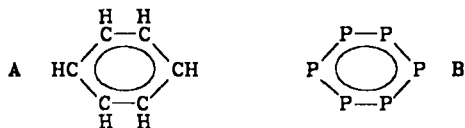


## Hexaphosphabenzol als Komplexligand\*\*

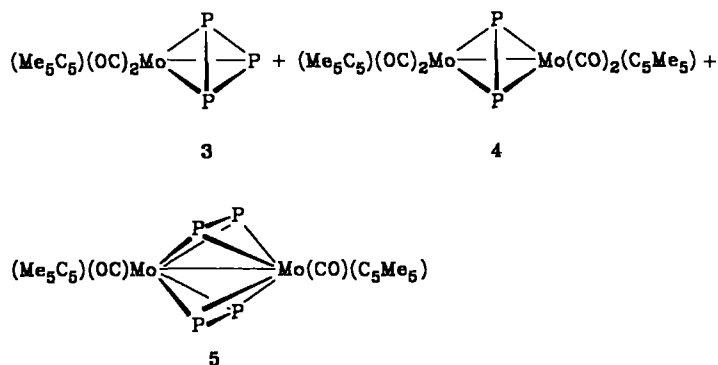
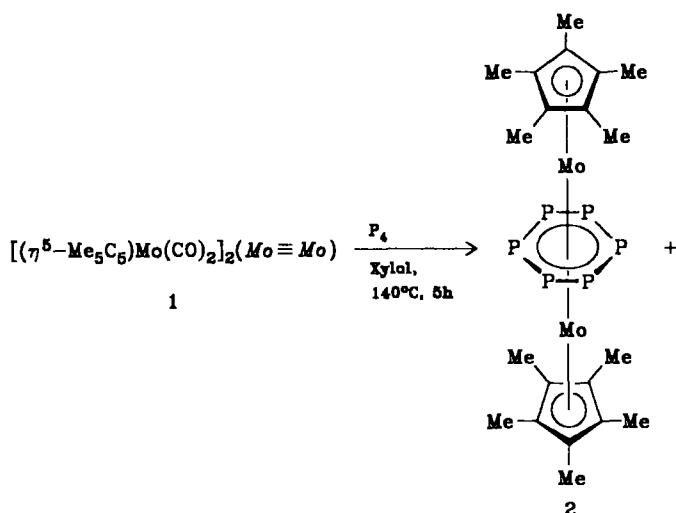
Von Otto J. Scherer\*, Helmut Sitzmann und  
Gothelf Wolmershäuser

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Denkt man sich in Benzol **A** jede CH-Einheit formal durch ein isovalenzelektronisches P-Atom ersetzt, dann erhält man das Phosphoranalogon **P<sub>6</sub>**, **B**<sup>[1]</sup>, dessen Synthese ein faszinierendes Ziel war. Erfolgversprechend erschien die komplexchemische Stabilisierung von **P<sub>6</sub>**.



Uns gelang jetzt die Herstellung des Tripeldecker-Sandwichkomplexes  $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5)\text{Mo}]_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-P}_6)$  **2** mit Hexaphosphabenzol als zentralem Brückenligand. Die Umsetzung verlief in Analogie zu der von  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2(\text{Mo}\equiv\text{Mo})$  (Cp: Cyclopentadienyl) oder  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2(\text{Mo}-\text{Mo})$  mit **P<sub>4</sub>**<sup>[2]</sup>. **2**<sup>[3]</sup> bildet bernsteinfarbene, luftstabile Kristalle (Zers. > 250°C), die in Pentan schwer, in Benzol mäßig und in Dichlormethan gut löslich sind. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (200 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol, TMS int.) findet man für die CH<sub>3</sub>-Gruppen ein durch den Anisotropiekegel des **P<sub>6</sub>**-Ringes (Ringstromeffekt) deutlich hochfeldverschobenes Sep-



[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. H. Sitzmann, Dr. G. Wolmershäuser [\*]  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[\*] Röntgen-Strukturanalyse.

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt  
(Promotionsstipendium für H. S.). Prof. W. Siebert, Heidelberg, danken  
wir für wertvolle Diskussionen.

tett bei  $\delta = 0.47$  (Standardbereich des  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Signals  $\delta \approx 2$ ) mit  $^4J(\text{PH}) = 0.45$  Hz. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (80.82 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) weist ein Singulett bei  $\delta = -315.6$  auf.

Bei der Umsetzung von **1** mit **P<sub>4</sub>** entstehen neben **2** die Komplexe **3**, **4** und **5**<sup>[3]</sup>. **3** läßt wie dessen Cp-Analogon<sup>[2]</sup> auch bei ca.  $-80^\circ\text{C}$  keine Rotationsbehinderung der **P<sub>3</sub>**-Scheibe erkennen (dabei wäre im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein A<sub>2</sub>B-Spinsystem zu erwarten); **3** ist auch aus **1** und **P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>** herstellbar<sup>[4]</sup>. **4** weist laut der IR-Bande bei  $1829\text{ cm}^{-1}$  einen halb-verbrückenden CO-Liganden auf. Mit den dünnen, gelbbraunen Kristallen von **5** ist noch keine Röntgen-Strukturanalyse möglich; Elementaranalyse, Massen- und NMR-Spektren<sup>[5]</sup> sichern die Zusammensetzung; als Struktur schlagen wir zwei **P<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>**-Tetraeder mit gemeinsamer Mo-Mo-Kante und *cis*-Anordnung der  $\text{C}_5\text{Me}_5$ - und CO-Liganden vor.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch können neben **2-5** noch zwei weitere Produkte ( $\delta = -118$  (s), eventuell *trans*-Derivat von **5** oder ein  $(\mu\text{-}\eta^4\text{-P}_4)$ -Komplex, und  $\delta = -319$  (s), Spuren) nachgewiesen werden, die bisher jedoch nicht isoliert werden konnten.

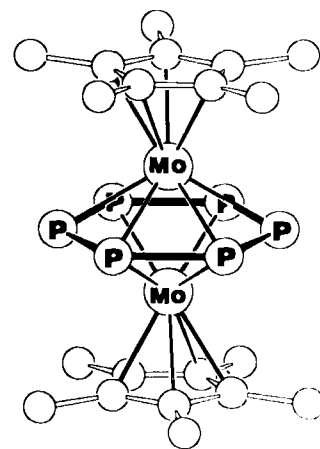


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P-P 2.167(3), 2.167(3), 2.175(3), P-Mo 2.541(2), 2.542(2), 2.541(2), Mittelwert Mo-C 2.331, Mo-Mo 2.647(1). Die Methyl-C-Atome liegen im Mittel 0.1079 Å oberhalb der Fünfringebene (Abwinkelung ca.  $4^\circ$ ); P-P-P 119.9(1), 120.1(1), 120.0(1), Mo-P-Mo 62.7(1), 62.8(1), 62.8(1).

Die Kristallstrukturanalyse<sup>[6]</sup> weist **2** als zentrosymmetrisches Molekül aus (Abb. 1). Beide Fünfringe sowie der **P<sub>6</sub>**-Ring sind planar und parallel. Der Mittelwert des PP-Abstandes liegt mit 2.170 Å im Erwartungsbereich; so findet man für  $\text{R-P-P-R}$  Bindungslängen von 2.004–2.034 Å<sup>[7]</sup>, für Komplexe mit  $\eta^3\text{-P}_3$ <sup>[2b,8a]</sup> und  $\mu\text{-}\eta^3\text{-P}_3$ -Liganden<sup>[8]</sup> solche von 2.115–2.159 bzw. 2.13–2.20 Å und für die binären Verbindungen  $\text{Rb}_4\text{P}_6$ <sup>[9a]</sup> sowie  $\alpha$ - und  $\beta\text{-K}_4\text{P}_6$ <sup>[9b]</sup> Abstände von 2.149–2.155 Å. Der Winkel MoPMo ( $62.8^\circ$ , Mittelwert) läßt die Verwandtschaft mit **P<sub>4</sub>** erkennen und ergibt in Verbindung mit dem MoP-Abstand von 2.541 (Mittelwert) den MoMo-Abstand von 2.647(1) Å, der etwas kürzer als der in  $[(\text{CpMo})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{-As}_3)]$  (Mo-Mo 2.764(2) Å) ist<sup>[10]</sup>. Auf der Basis der 18e-Regel kann man bei **2** eine Metall-Metall-Einfachbindung diskutieren. Winkel und Abstände der  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden weisen keine Besonderheiten auf.

Wenn man den **P<sub>6</sub>**-Ring als  $6\pi$ -Elektronendonorligand ansieht, dann stellt **2** einen Tripeldecker-Sandwichkomplex mit 28 Valenzelektronen dar (vgl. dazu den analogen 26e-Vanadium-Komplex mit Benzol als „Mitteldeck“<sup>[11]</sup> sowie die 30- und 34e-Regel<sup>[12]</sup> bei derartigen Komplexen).

Die Synthese von **2** wirft folgende Fragen auf: Kann **5** photochemisch oder thermisch in den 26e-Tripeldecker-Sandwichkomplex<sup>[11]</sup>  $\{(\eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5)\text{Mo}\}_2(\mu,\eta^2\text{-P}_4)\}$  überführt werden? Wenn man  $\text{P}_2$  als Acetylenanalogon betrachten kann, ist dann eine  $\text{P}_6$ -Synthese analog der Reppeschen Benzolsynthese möglich ( $3\text{P}_2 \rightarrow \text{P}_6$ )<sup>[13]</sup>?

Eingegangen am 13. Februar,  
in veränderter Fassung am 21. Februar 1985 [Z 1171]

- [1] Hinweise für die Bildung von  $\text{N}_6$ : A. Vogler, R. E. Wright, H. Kunkely, *Angew. Chem.* 92 (1980) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 717.
- [2] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 268 (1984) C9; *Acta Crystallogr. Sect. C*, im Druck.
- [3] Herstellung von **2**–**5**: 4.0 g (15.15 mmol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und 2.7 mL (15.5 mmol) Pentamethylcyclopentadien werden in 150 mL Xylol 24 h unter Rückfluß gerührt. Zu dieser Lösung gibt man bei Raumtemperatur 2.0 g (16.1 mmol)  $\text{P}_4$  und erwärmt 5 h zum leichten Sieden. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels extrahiert man dreimal mit je 70 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , engt die vereinigten Extrakte auf 30 mL ein, verrührt mit 20 mL Florisil und trocknet im Ölpumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit. Die Chromatographie (Säule: 3 cm Durchmesser, 35 cm Länge) wird mit Pentan als Laufmittel gestartet. Sobald die Eluat-Gelbfärbung auftritt, wird mit Pentan/Toluol 2:1 gelbes **3** (Ausbeute 290 mg, 5% bezogen auf  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = -336.5$ ; IR, *n*-Heptan:  $\nu(\text{CO}) = 1990$  (vs), 1938 (vs)  $\text{cm}^{-1}$  gewonnen. Mit Pentan/Toluol 1:1 wird eine rote Fraktion eluiert. Wird diese nach dem Einengen bei Raumtemperatur mit ca. 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  behandelt, dann bleibt **2** als gelbes Pulver ungelöst zurück, das aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-80^\circ\text{C}$  umkristallisiert werden kann. Die rote Lösung (vorwiegend  $[\text{Me}_5\text{C}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  und **1**) ergibt beim Einengen und Kühlen auf  $5^\circ\text{C}$  weiteres **2** (Ausbeute 67 mg, 1.4%;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.28 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 95.6$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 11.7 (br. s,  $\text{CH}_3$ )). Pentan/THF 3:1 eluiert eine gelbliche Fraktion, die nach dem Einengen und Umkristallisieren aus Heptan dünne, gelbbraune Nadeln von **5** ergibt (Ausbeute 340 mg, 7%). Pentan/THF 1:1 eluiert eine kirschrote Fraktion, die zu **4** führt (umkristallisiert aus Heptan, Ausbeute 15 mg, 0.2%;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = -48.4$  (s); IR:  $\nu(\text{CO}) = 1980$  (s), 1920 (s), 1905 (s), 1829 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ). Komplikationen: Die Fraktionen mit **3**, **4** und **5** enthal-

ten auch geringe Mengen an **2**, die – wie dort beschrieben – abgeschieden werden. **5** findet sich auch in geringen Mengen bei den Fraktionen von **2** und **4**.

- [4] I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 438.
- [5]  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.68$  („quint.“);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 233 K):  $\delta = 235.1$  (s, CO), 99.2 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 12.9 („quint.“,  $\text{CH}_3$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: AA'BB'-Spinsystem:  $\delta(\text{P}_A) = -101.9$ ,  $\delta(\text{P}_B) = -131.4$ .  $^1J(\text{PP}) = -499.6$ ,  $^2J(\text{PP}) = +15.7$ ,  $^3J(\text{PP}) = +20.5$  Hz. EI-MS (100 eV,  $160^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  642 ( $M^+$ , 9%), 586 ( $M^+ - 2\text{CO}$ , 100%), 293 ( $(M^+ - 2\text{CO})/2$ , 15%). IR,  $\nu(\text{CO}) = 1988$  (vs), 1950 (m).
- [6] **2**:  $\text{P}1$ ,  $a = 8.594(2)$ ,  $b = 10.316(2)$ ,  $c = 8.367(1)$  Å,  $\alpha = 104.72(2)$ ,  $\beta = 113.5(1)$ ,  $\gamma = 102.01(2)^\circ$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.746$  g  $\text{cm}^{-3}$ . 2625 unabhängige Reflexe ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $2\theta \leq 55^\circ$ ), davon 2245 beobachtet mit  $F_0^2 \geq 2.0\sigma(F_0^2)$ , 143 Parameter,  $R = 0.041$ ,  $R_w = 0.047$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51253, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 386, zit. Lit.
- [8] a) M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* 94 (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 330; b) C. Bianchini, M. Di Vaira, A. Meli, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1448, zit. Lit.
- [9] a) W. Schmettow, A. Lipka, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 86 (1974) 379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 345; b) H.-P. Abicht, W. Hönl, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 519 (1984) 7.
- [10] A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4727; weitere Vergleichsabstände: zum Beispiel J. S. Huang, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) 57; W. A. Herrmann, L. K. Bell, M. L. Ziegler, H. Pfisterer, C. Pahl, *ibid.* 247 (1983) 39; O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 96 (1984) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 968; H. Brunner, H. Kauer, U. Klement, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *ibid.* 97 (1985) 122 bzw. 24 (1985) 132; H. Brunner, N. Janietz, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *ibid.* 97 (1985) 122 bzw. 24 (1985) 133.
- [11] A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Kraus, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5479; P. T. Chesky, M. B. Hall, *ibid.* 106 (1984) 5186.
- [12] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3219.
- [13] Zur Problematik  $\text{P}_4 + \text{P}_2 \rightarrow \text{P}_6$ : E. A. Halevi, H. Bock, B. Roth, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4376.

## NEUE BÜCHER

**Methods of Enzymatic Analysis. Vol. 2: Samples, Reagents, Assessment of Results.** Herausgegeben von H. U. Bergmeyer, J. Bergmeyer und M. Grassl. Verlag Chemie, Weinheim 1984. XVI, 539 S., geb. DM 215.00 (bei Abnahme aller zehn Bände). – ISBN 3-527-26040-4 (Gesamtwerk)

Die 3. Auflage des „Bergmeyer“ wird mit Band 2 fortgesetzt, der von der Theorie in Band 1<sup>[1]</sup> zur Praxis überleitet. Band 2 befaßt sich mit den drei Schritten, durch die im Laboratorium Ergebnisse erzielt werden: der vor-analytischen Phase, der nach-analytischen Phase und der Analyse selbst. Diese Themen werden klar und bündig diskutiert.

Im ersten Abschnitt von Kapitel 1 werden Vorbereitung und Bearbeitung von Proben aus dem klinischen, lebensmittelchemischen, kosmetischen und pharmazeutischen Bereich beschrieben. Der zweite Abschnitt befaßt sich mit Zell- und Gewebedesintegration. Er enthält Methoden für tierisches Gewebe, subzelluläre Fraktionierung, Mikroorganismen und pflanzliches Gewebe. Im dritten Abschnitt werden Methoden zur Proteinbestimmung beschrieben und verglichen. Im gesamten Kapitel wird auf Störfaktoren und deren Vermeidung verwiesen.

Reagentien für enzymatische Analysen sind in Kapitel 2 zusammengestellt. Der Umgang mit Reagentien (Nomen-

klatur, Qualitätsanforderungen, Lagerung und Stabilität) und Testpackungen wird eingehend diskutiert. Hier findet sich auch das gegenüber der vorigen Auflage erweiterte Reagentien-Kompodium. Es umfaßt Assays und Eigenschaften von 143 Enzymen und 119 Coenzymen, Metaboliten und Reagentien. Hinzugekommen ist ein Abschnitt, in welchem Standard-Referenz-Materialien für die Biochemie beschrieben und charakterisiert sind.

Kapitel 3 ist mit „Evaluation of Experimental Results“ überschrieben. Der erste Abschnitt diskutiert die Umsetzung von experimentellen Daten in Ergebnisse sowie Endpunkt-Bestimmungen, nicht-lineare Reaktionsverläufe, Standard-Substanzen sowie Terminologie und Definitionen. Es finden sich Gleichungen zur Berechnung von Metabolit-Konzentrationen und Enzym-Aktivitäten aus photometrischen, radiometrischen und verwandten Experimenten mit illustrativen Beispielen. Der zweite Abschnitt befaßt sich mit der Qualitätskontrolle. Nach den notwendigen Definitionen werden die Prinzipien der Qualitätskontrolle und ihre Anwendung in der klinischen Chemie beschrieben. Ein Unterabschnitt über die Anwendung von statistischen Methoden bei der Qualitätskontrolle befaßt sich mit Grundkonzepten, Ergebnisbewertung und Kurvenanpassung.

Den Abschluß des Bandes bildet ein Anhang mit Listen von Symbolen, Quantitäten, Einheiten und Konstanten,

[<sup>1</sup>] Vgl. *Angew. Chem.* 96 (1984) 80.