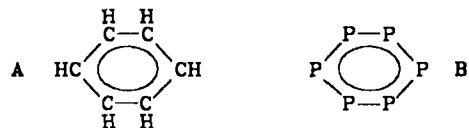


Hexaphosphabenzol als Komplexligand**

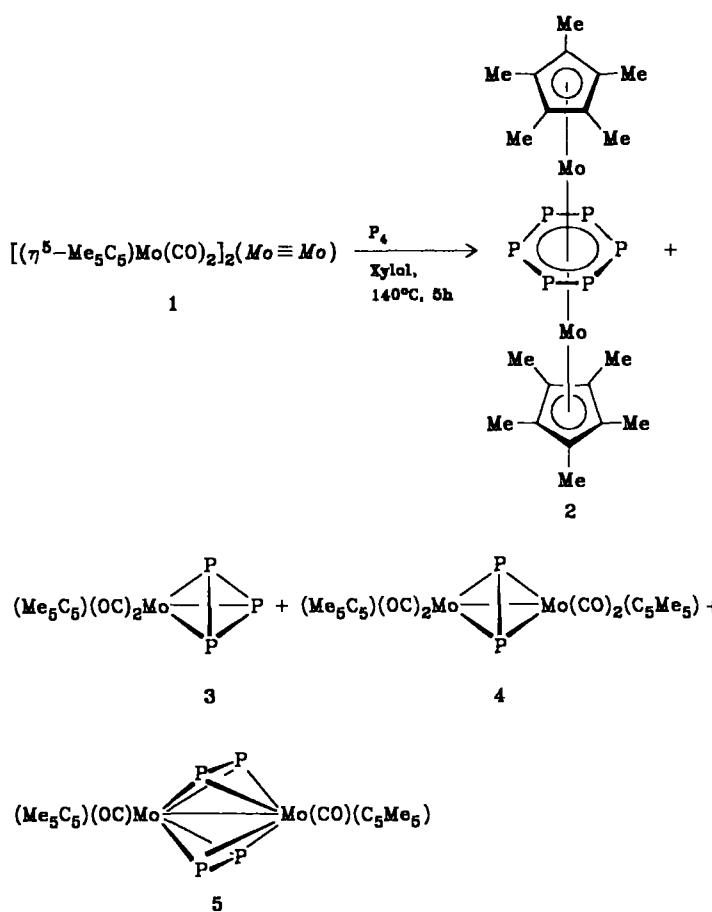
Von Otto J. Scherer*, Helmut Sitzmann und
Gotthelf Wolmershäuser

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 P₆, B^[1], dessen Synthese ein faszinierendes Ziel war. Erfolgversprechend erschien die komplexchemische Stabilisierung von P₆.



Uns gelang jetzt die Herstellung des Tripeldecker-Sandwichkomplexes $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2(\text{Mo}\equiv\text{Mo})$ 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_4 ^[2]. 2^[3] bildet bernsteinfarbene, luftstabile Kristalle (Zers. > 250°C), die in Pentan schwer, in Benzol mäßig und in Dichlormethan gut löslich sind. Im ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, [D₆]Benzol, TMS int.) findet man für die CH₃-Gruppen ein durch den Anisotropiekegel des P₆-Ringes (Ringstromeffekt) deutlich hochfeldverschobenes Sept-



tett bei $\delta = 0.47$ (Standardbereich des C₅Me₅-Signals $\delta \approx 2$) mit ${}^4J(\text{PH}) = 0.45$ Hz. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (80.82 MHz, CH₂Cl₂, 85proz. H₃PO₄ ext.) weist ein Singulett bei $\delta = -315.6$ auf.

Bei der Umsetzung von 1 mit P₄ entstehen neben 2 die Komplexe 3, 4 und 5^[3]. 3 lässt wie dessen Cp-Analogen^[2] auch bei ca. -80°C keine Rotationsbehinderung der P₃-Scheibe erkennen (dabei wäre im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein A₂B-Spinsystem zu erwarten); 3 ist auch aus 1 und P₄S₃ herstellbar^[4]. 4 weist laut der IR-Bande bei 1829 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^[5] sichern die Zusammensetzung; als Struktur schlagen wir zwei P₂Mo₂-Tetraeder mit gemeinsamer Mo-Mo-Kante und *cis*-Anordnung der C₅Me₅- und CO-Liganden vor.

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

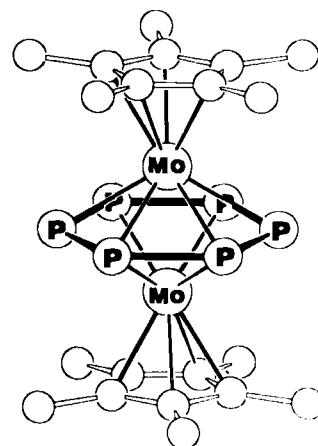


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Bindungsängste [\AA] und -winkel [$^\circ$]: P-P 2.167(3), 2.167(3), 2.175(3), P-Mo 2.541(2), 2.542(2), 2.541(2), Mittelwert Mo-C 2.331, Mo-Mo 2.647(1). Die Methyl-C-Atome liegen im Mittel 0.1079 \AA oberhalb der Fünfringe (Abwinkelung ca. 4°); P-P-P 119.9(1),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

Die Kristallstrukturanalyse^[6] weist 2 als zentrosymmetrisches Molekül aus (Abb. 1). Beide Fünfringe sowie der P₆-Ring sind planar und parallel. Der Mittelwert des PP-Abstandes liegt mit 2.170 \AA im Erwartungsbereich; so findet man für R-P=P-R Bindungsängste von 2.004–2.034 \AA ^[7], für Komplexe mit η^3 -^[2b, 8a] und $\mu,\eta^3\text{-P}_3$ -Liganden^[8] solche von 2.115–2.159 bzw. 2.13–2.20 \AA und für die binären Verbindungen Rb₄P₆^[9a] sowie α - und β -K₄P₆^[9b] Abstände von 2.149–2.155 \AA . Der Winkel MoPMo (62.8°, Mittelwert) lässt die Verwandtschaft mit P₄ erkennen und ergibt in Verbindung mit dem MoP-Abstand von 2.541 (Mittelwert) den MoMo-Abstand von 2.647(1) \AA , der etwas kürzer als der in $[(\text{CpMo})(\mu,\eta^4\text{-As})]_2$ (Mo-Mo 2.764(2) \AA) ist^[10]. Auf der Basis der 18-e-Regel kann man bei 2 eine Metall-Metall-Einfachbindung diskutieren. Winkel und Abstände der C₅Me₅-Liganden weisen keine Besonderheiten auf.

Wenn man den P₆-Ring als 6 π -Elektronendonatorligand ansieht, dann stellt 2 einen Tripeldecker-Sandwichkomplex mit 28 Valenzelektronen dar (vgl. dazu den analogen 26e-Vanadium-Komplex mit Benzol als „Mitteldeck“^[11] sowie die 30- und 34e-Regeln^[12] bei derartigen Komplexen).

[*] 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.

Die Synthese von 2 wirft folgende Fragen auf: Kann 5 photochemisch oder thermisch in den 26e-Tripeldecker-Sandwichkomplex^[11] $\{[(\eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5)\text{Mo}]_2(\mu,\eta^4\text{-P}_2)\}$ überführt werden? Wenn man P₂ als Acetylenanalogon betrachten kann, ist dann eine P₆-Synthese analog der Reppeschen Benzolsynthese möglich ($3\text{P}_2 \rightarrow \text{P}_6$)^[13]?

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

- [1] Hinweise für die Bildung von 5: 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) Mo(CO)₆ und 2.7 mL (15.5 mmol) Pentamethylcyclopentadien werden in 150 mL Xylool 24 h unter Rückfluß gerührt. Zu dieser Lösung gibt man bei Raumtemperatur 2.0 g (16.1 mmol) P₄ und erwärmt 5 h zum leichten Sieden. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels extrahiert man dreimal mit je 70 mL CH₂Cl₂, engt die vereinigten Extrakte auf 30 mL ein, verröhrt mit 20 mL Florisil und trocknet im Ölumpenvakuum 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 Mo(CO)₆; ³¹P[¹H]-NMR: $\delta = -336.5$; IR, n-Heptan: $\nu(\text{CO}) = 1990$ (vs), 1938 (vs) cm^{-1}) gewonnen. Mit Pentan/Toluol 1:1 wird eine rote Fraktion eluiert. Wird diese nach dem Einengen bei Raumtemperatur mit ca. 5 mL CH₂Cl₂ behandelt, dann bleibt 2 als gelbes Pulver ungelöst zurück, das aus CH₂Cl₂ bei -80°C umkristallisiert werden kann. Die rote Lösung (vorwiegend [Me₃C₅Mo(CO)₅]₂ und 1) ergibt beim Einengen und Kühlern auf 5°C weiteres 2 (Ausbeute 67 mg, 1.4%; ¹³C[¹H]-NMR (50.28 MHz, CH₂Cl₂): $\delta = 95.6$ (s, C₅Mes), 11.7 (br. s, CH₃)). Pentan/THF 3:1 eluiert eine gelbrötliche 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%; ³¹P[¹H]-NMR: $\delta = -48.4$ (s); IR: $\nu(\text{CO}) = 180$ (s), 1920 (s), 1905 (s), 1829 (s) 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] ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.68$ („quint.“); ¹³C[¹H]-NMR (CH₂Cl₂, 233 K): $\delta = 235.1$ (s, CO), 99.2 (s, C₅Mes), 12.9 („quint.“, CH₃); ³¹P[¹H]-NMR: AA'BB'-Spinsystem: $\delta(P_A) = -101.9$, $\delta(P_B) = -131.4$; $^1J(\text{PP}) = -499.6$, $^2J(\text{PP}) = +15.7$, $+24.1$, $^3J(\text{PP}) = +20.5$ Hz. EI-MS (100 eV, 160 °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: P_1 , $a = 8.594(2)$, $b = 10.316(2)$, $c = 8.367(1)$ Å, $\alpha = 104.72(2)$, $\beta = 113.5(1)$, $\gamma = 102.01(2)$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.746$ g cm^{-3} . 2625 unabhängige Reflexe (Mo_K , $2\theta \leq 55^\circ$), davon 2245 beobachtet mit $F_0^2 \geq 2.0\sigma(F_0)$, 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 Schnerring, *Angew. Chem.* 86 (1974) 379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 345; b) H.-P. Abicht, W. Höhne, H. G. von Schnerring, *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. Kauermann, U. Clement, 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 P₄ + P₂ → P₆: 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^[1] 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-Kompendium. 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,

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 96 (1984) 80.