

**1** ( $-120^{\circ}\text{C}$ ): aus Pentan in der Kälte;  $C_2/c$ ;  $Z=4$ ;  $a=20.972(4)$ ,  $b=9.266(2)$ ,  $c=18.137(5)$  Å;  $\beta=144.01(1)^{\circ}$ ;  $V=2071.2(9)$  Å $^3$ ;  $\rho_{\text{ber.}}=1.34$  g/cm $^3$ ;  $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$  (Mo $K\alpha$ ,  $\lambda=0.71069$  Å, Graphitmonochromator),  $\mu=12.4$  cm $^{-1}$ ; 2469 unabhängige Intensitäten, davon 2320 mit  $F \geq 3.5\sigma(F)$ . Strukturlösung mit Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden, Verfeinerung nach der Block-Kaskaden-Methode mit SHELXTL. Die Wasserstoffatome der CH $_3$ -Gruppen wurden als „riding group“ verfeinert, die Ring-Wasserstoffatome aus einer Differenz-Fourier-Synthese ermittelt und bis  $R=0.066$  verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51413, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

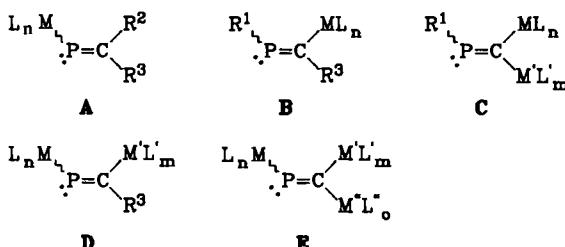
- [4] J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 925.
- [5] P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* 113 (1980) 757.
- [6] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Steward, T. C. Wright, *Organometallics* 2 (1983) 1691.
- [7] A. H. Cowley, P. Jutzi, F. X. Kohl, J. G. Lasch, N. C. Norman, E. Schlüter, *Angew. Chem.* 96 (1984) 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 616.
- [8] M. J. Heeg, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4259.
- [9] H. Wadeohl, H. Pritzkow, W. Siebert, *Organometallics* 2 (1983) 1899.
- [10] A. H. Cowley, P. Galow, N. S. Hosmane, P. Jutzi, N. C. Norman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1564.
- [11] G. Schmid, S. Amirkhalili, U. Höhner, D. Kampmann, R. Boese, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3830.

### Z-[ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P=C(OSiMe}_3\text{)}(t\text{-Bu})$ ], ein Phosphaalkenylkomplex mit FeP-Einfachbindung\*\*

Von Lothar Weber\*, Klaus Reizig, Roland Boese und Michael Polk

Mehrgebundungssysteme mit Elementen höherer Perioden ( $n \geq 3$ ) sind sowohl präparativ als auch theoretisch sehr interessant<sup>[1]</sup>; auch die Ligandeneigenschaften von Verbindungen mit derartigen Baugruppen wurden untersucht<sup>[1c, 2]</sup>. So sind z. B. von Phosphaalkenen und -alkinen  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -Komplexe bekannt; Phosphaalkene können terminale oder verbrückende Liganden sein<sup>[3]</sup>. Alle Phosphaalkenkomplexe weisen das intakte  $\text{R}^1\text{P=CR}^2\text{R}^3$ -Grundgerüst auf.

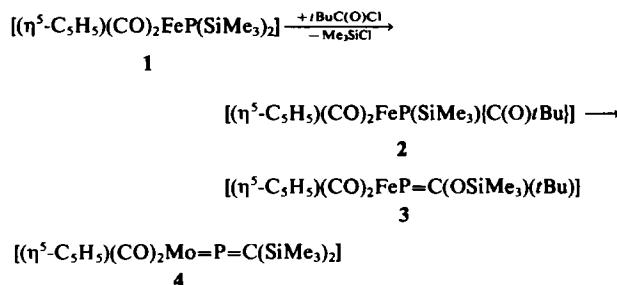
Prinzipiell ist denkbar, die Gruppen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  eines Phosphaalkens durch Übergangsmetallkomplexfragmente zu ersetzen, was zu den Komplextypen A–E führen würde.



Kürzlich haben wir über die Synthese und Struktur von Rhodiumkomplexen des Typs B berichtet<sup>[4]</sup>, während von Cowley et al. der erste Phosphavinylidenkomplex 4 beschrieben wurde<sup>[5]</sup>. Hier soll nun erstmals ein Phospha-

kenylkomplex von Eisen, der dem Typ A angehört, vorgestellt werden.

Wir haben hierzu die von Becker entwickelte Synthese von Phosphaalkenen aus Disilylphosphanen und Pivaloylchlorid<sup>[6]</sup> auf den Disilylphosphido-eisenkomplex 1<sup>[7]</sup> übertragen. 1 reagiert mit Pivaloylchlorid zur braunen Titelverbindung 3<sup>[8]</sup>.  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch ist dabei von  $-70$  bis  $22^{\circ}\text{C}$  keine Zwischenstufe wie 2 nachweisbar.



Konstitution und Konfiguration des isolierten Komplexes 3 wurden durch Elementaranalyse und spektroskopische Methoden gesichert<sup>[8]</sup>. Die  $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppe gibt sich im IR-Spektrum durch zwei intensive  $\nu(\text{CO})$ -Banden zu erkennen. Die charakteristischen Tieffeldverschiebungen der Resonanzen der (C=P)-Einheit und das  $M^+$ -Ion im Massenspektrum sind mit dem monomeren Bau des Komplexes vereinbar. Die Konfiguration an der P=C-Bindung wurde durch Analyse der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ermittelt. Die Protonen der  $\text{Me}_2\text{SiO}$ -Einheit wurden als Singulett bei  $\delta=0.44$  registriert, während die Resonanzen der *tert*-Butylprotonen wegen der Kopplung mit dem Phosphoratom als Dublett auftreten. Das Dublett bei  $\delta=4.15$  wird dem Cyclopentadienylliganden zugeordnet. Aufgrund von Vergleichsdaten<sup>[9]</sup> und der Tatsache, daß Kopplungen zu Resten, die euklidisch zum freien Elektronenpaar des Phosphoratoms angeordnet sind, größer sind, muß für 3 Z-Konfiguration angenommen werden. Dieser Befund wird durch die Röntgen-Strukturanalyse von 3 bei

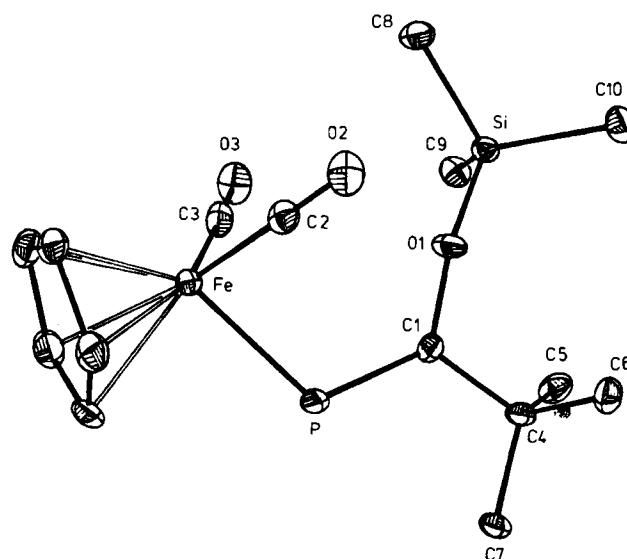


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: Fe-P 229.8(1), P-C1 170.1(4), C1-O1 136.5(5), C1-C4 152.9(6), Fe-C2 175.3(5), Fe-C3 178.3(5), C2-O2 115.1(6), C3-O3 110.8(7), Fe-C(Ring) 211.2(3) bis 211.9(3); C2-Fe-P 86.2(1), P-Fe-C3 88.8(2), C2-Fe-C3 96.5(2), Fe-P-C1 113.8(2), P-C1-O1 123.9(3), P-C1-C4 120.5(3), O1-C1-C4 115.3(4), C1-O1-Si 144.7(3).

[\*] Priv.-Doz. Dr. L. Weber, Dipl.-Chem. K. Reizig, Dr. R. Boese, Dipl.-Chem. M. Polk

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

– 162 °C bestätigt (Abb. 1)<sup>[10]</sup>. Die P=C-Bindungslänge von 170.1(4) pm liegt in dem für Phosphaalkene charakteristischen engen Bereich von 168 bis 172 pm<sup>[11]</sup>. Das Eisenatom liegt mit den Atomen P, C1 und O1 in einer Ebene und ist mit dem Phosphor über eine Einfachbindung (229.8(1) pm) verknüpft. Der Abstand C1-O1 (136.5(5) pm) ist gegenüber der berechneten C(sp<sup>2</sup>)-O-Einfachbindungs-länge (141 pm)<sup>[12]</sup> deutlich verkürzt. Der Winkel am Phosphor beträgt 113.8(2)°, jener an O1 ist stark aufgeweitet (144.7(3)°). 3 unterscheidet sich vom Phosphavinylenkomplex 4 dadurch, daß das freie Elektronenpaar am Phosphor nicht zur elektronischen Absättigung des Metalls benötigt wird und somit 3 als Übergangsmetall-substituiertes Phosphaalken oder als  $\eta^1(\text{Fe}-\text{P})$ -Phosphaalkenylkomplex zu verstehen ist.

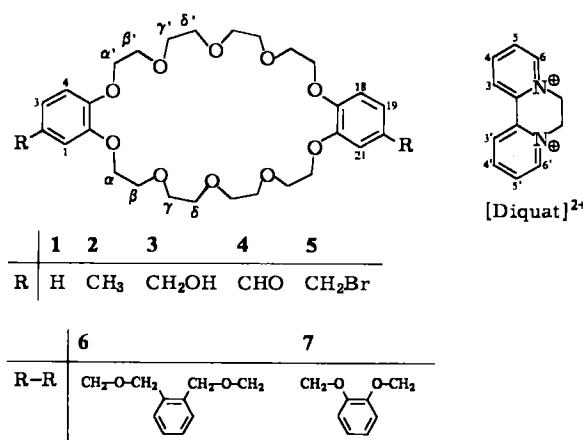
Eingegangen am 1. März,  
in veränderter Fassung am 12. April 1985 [Z 1199]

- [1] Zusammenfassende Darstellungen: a) R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731; b) G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur* 14 (1983) 267; c) A. H. Cowley, *Polyhedron* 3 (1984) 389.
- [2] a) O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 582; b) O. J. Scherer, R. Walter, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 115.
- [3] a) R. H. Neilson, R. J. Thoma, I. Vickovic, W. A. Watson, *Organometallics* 3 (1984) 1132; b) H. Werner, W. Paul, R. Zolk, *Angew. Chem.* 96 (1984) 616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 626, zit. Lit.; c) S. Holland, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 826; d) K. Knoll, G. Huttner, M. Wasilczonek, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* 96 (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 739; e) H. W. Kroto, S. I. Klein, M. F. Meidine, J. F. Nixon, R. K. Harris, K. J. Packer, P. Reams, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) 281, zit. Lit.
- [4] L. Weber, K. Reizig, *Angew. Chem.* 97 (1985) 53; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 53.
- [5] A. H. Cowley, N. C. Norman, S. Quashie, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5007.
- [6] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 423 (1976) 242.
- [7] a) H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 467 (1981) 105; b) L. Weber, K. Reizig, *Z. Naturforsch.* B39 (1984) 1350.
- [8] Arbeitsvorschrift: 3: Zu einer Lösung von 2.496 g (7.05 mmol) 1 in einem Gemisch aus 25 mL Pentan und 75 mL Tetrahydrofuran (THF) werden 100 mL einer THF-Lösung von 0.849 g (7.05 mmol) Pivaloylchlorid bei 35 °C während 1 h getropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der ölige braune Rückstand mit ca. 50 mL Pentan extrahiert. Der filtrierte Pentanextrakt wird auf ca. 20 mL eingeeignet und 24 h bei –78 °C belassen. Hierbei fällt ein Niederschlag aus, von dem die Mutterlauge abpipettiert wird. Umkristallisiert aus wenig Pentan bei –25 °C liefert 0.590 g (23%) braunrotes kristallines 3, Fp = 61 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, *C*<sub>6</sub>*D*<sub>6</sub>, 22 °C): δ = 0.44 (s, 9 H, OSiMe<sub>3</sub>), 1.43 (d, <sup>4</sup>J(PH) = 2.2 Hz, 9 H, *t*Bu), 4.15 (d, <sup>3</sup>J(PH) = 2.2 Hz, 5 H, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>). – <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H)-NMR (*C*<sub>6</sub>*D*<sub>6</sub>, 22 °C): δ = 2.8 (s, OSiMe<sub>3</sub>), 31.1 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 14.7 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 45.4 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 23.6 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 86.0 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 3.8 Hz, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 213.5 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 95.7 Hz, P=C), 215.4 (s, Fe=C≡O). – <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)-NMR (*C*<sub>6</sub>*D*<sub>6</sub>, 22 °C): δ = 215.2. – IR (Cyclopentan): 2018 s, 1963 s cm<sup>−1</sup> (ν(CO)). – EI-MS (Varen MAT 312, 70 eV, 70 °C): 366 (M<sup>+</sup>), 338 (M<sup>+</sup> – CO), 310 (M<sup>+</sup> – 2CO), 238 [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)FeP(H)CO]<sup>+</sup>, 210 [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)FeP(H)(*t*Bu)<sup>+</sup>], 195 [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)FeP(H)(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 73 (SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>), 57 (*t*Bu<sup>+</sup>), 56 (Fe<sup>+</sup>).
- [9] G. Becker, O. Mundt, G. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 517 (1984) 89.
- [10] Raumgruppe: P<sub>2</sub>/*1*, *a* = 673.4(2), *b* = 3147.6(10), *c* = 842.1(4) pm,  $\beta$  = 97.91(3)°, *V* = 1.7694(11) · 10<sup>9</sup> pm<sup>3</sup>; *Z* = 4, *R* = 0.061. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51374, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] a) R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* 116 (1983) 938; b) R. Appel, M. Halstenberg, F. Knoch, H. Kunze, *ibid.* 115 (1982) 2371; c) B. Bak, N. A. Kristiansen, H. Svanholm, *Acta Chem. Scand. A* 36 (1982) 1; d) R. Appel, F. Knoch, B. Laubach, R. Sievers, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1873; e) G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 443 (1978) 53; f) T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, P. Ros, E. J. Baerends, C. H. Stam, M. Konijn, *Tetrahedron* 40 (1984) 765.
- [12] U. Schubert, H. Fischer, P. Hofmann, K. Weiss, K. H. Dötz, F. R. Kreissl: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 77.

## Ein makrobicyclisches Wirtmolekül für das Diquat-Dikation\*\*

Von Billy L. Allwood, Franz H. Kohnke,  
J. Fraser Stoddart\* und David J. Williams

Das makrobicyclische Wirtmolekül **6**<sup>[1]</sup> ist zwar ein beserer Komplexbildner für das Diquat-Dikation als Dibenzo-[30]krone-10 **1**<sup>[2]</sup> und dessen Derivate **2–4**<sup>[3]</sup>, doch ist der Hohlraum von **6** größer als es für den Einschluß von [Diquat]<sup>2+</sup> nötig wäre. Im Hinblick auf die biologische Bedeutung von [Diquat]<sup>2+</sup> sowie seine Anwendung bei Redoxreaktionen und in photochemischen Systemen<sup>[4]</sup> haben wir versucht, ein besseres Wirtmolekül als **6** zu synthetisieren.



Wir berichten 1. über die Synthese<sup>[5]</sup> des makrobicyclischen Wirtmoleküls **7** aus **5**, 2. über <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen in Lösung (Abb. 1, Tabelle 1), die über Kinetik und Thermodynamik der Komplexbildung von **7** mit Diquat-bis(hexafluorophosphat)<sup>[6]</sup> sowie über Konformationsumwandlungen und Austauschprozesse des Komplexes unterrichten (Abb. 2), und 3. über Details der Struktur des freien Liganden **7** und des Komplexes<sup>[5,7]</sup> (Abb. 3 und 4).

Bei Raumtemperatur sind alle Signale von Diquat- und O-Methylenprotonen im 400 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[8]</sup> von [Diquat-**7**]<sup>2+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> in [D<sub>6</sub>]Aceton sehr breit. Beim Abkühlen wird das Spektrum gut aufgelöst, bis bei –20 °C (Abb. 1) alle acht Bipyradil-Protonen und zwei Sätze von N-Methylenprotonen im komplexierten [Diquat]<sup>2+</sup> als getrennte Signale zusätzlich zum AB-System der benzylichen Protonen von **7** zu identifizieren sind. Durch Analyse der Temperaturabhängigkeit der Spektren ergaben sich die kinetischen und thermodynamischen Daten in Tabelle 1 für die in Abbildung 2 illustrierten Prozesse: Es wurde angenommen<sup>[9]</sup>, daß die Austauschprozesse bei [Diquat-**7**]<sup>2+</sup> ausschließlich auf einem unimolekularen Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus beruhen<sup>[10]</sup>. Die Temperaturabhängigkeit des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von [Di-

[\*] Dr. J. F. Stoddart, F. H. Kohnke  
Department of Chemistry, The University  
Sheffield S3 7HF (England)

Dr. D. J. Williams, B. L. Allwood  
Chemical Crystallography Laboratory  
Department of Chemistry, Imperial College  
London SW7 2AY (England)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering und vom Agricultural and Food Research Council in the United Kingdom sowie von der Universität Messina unterstützt. Wir danken Prof. G. Stagno d'Alcontres, Messina, für die Beurlaubung von F. H. K.