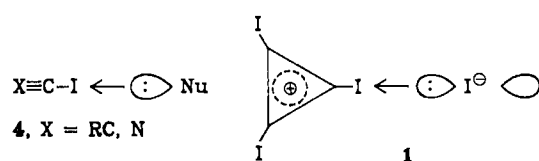


Iodliganden mit 2.46 der eines sp^3 -gebundenen Kohlenstoffatoms. Dies impliziert für **1** beträchtliche +I-Donoreigenschaften des Iodliganden, da er an ein sp -hybridisiertes C-Atom gebunden ist^[9]. Da die Ring-C-Atome in **1** obendrein positive Partialladungen tragen, dürfte die Positivierung der Iodliganden in $cyclo-C_3I_3^+$ noch ausgeprägter sein als in elektronisch vergleichbaren Neutralsystemen wie $I-C\equiv C-I$ und $I-C\equiv N$ ^[10]. Von diesen beiden Systemen ist bekannt, daß sie zur Bildung linearer $n \rightarrow \sigma^*$ -Komplexe des Typs **4** mit $3z/4e$ -Konfiguration neigen^[11]. Mit dem Iodid-Gegenion hat $cyclo-C_3I_3^+$ im Prinzip einen idealen Partner für einen derartigen hypervalenten Kontakt^[2,3]. Da Kation und Anion im Prinzip trifunktionell sind, besteht darüber hinaus die Möglichkeit, daß die Festkörperstruktur von **1**, ähnlich wie die von $C_3I_3^{+12}$, durch dreidimensionale $n \rightarrow \sigma^*$ -Assoziation geprägt ist. Diese Stabilisierungsmöglichkeit liefert ein weiteres Argument zugunsten einer ionischen Struktur von **1** und ist im Einklang mit der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung.



Die Iod-Iod-Kontakte sollten unter anderem eine Tendenz zu leichter α -Eliminierung von I_2 aus **1** zur Folge haben; diese findet in der Tat beim raschen Erhitzen des Salzes *explosionsartig* statt. Neben I_2 entsteht dabei ausschließlich ein homogenes, samtiges, schwarzes Pulver der Zusammensetzung $C_{13}I$. Dies belegt, daß **1** – ähnlich wie etwa NI_3 – zum Zerfall in die Elemente neigt. Es bleibt zu prüfen, ob sich **1** – sei es thermisch, photochemisch oder in Gegenwart von Iodacceptoren – bei tiefen Temperaturen in andere C_3 -Derivate umwandeln läßt.

Warnung: Beim Hantieren mit *trockenem 1* bei Raumtemperatur fand mehrfach *explosionsartige Zersetzung* statt, desgleichen beim Versuch, die Substanz in polaren Solventien (z. B. CH_3OH , CH_3CN) zu lösen. *Es wird dringend geraten, nicht mehr als 1 mmol des Salzes in einem Ansatz herzustellen und die Substanz ausschließlich CH_2Cl_2 -feucht oder in CH_2Cl_2 -Suspension zu verarbeiten.*

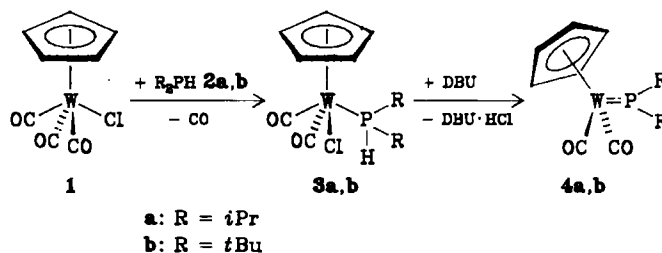
Eingegangen am 23. August 1985 [Z 1441]

Synthese, Struktur und Additionsreaktionen von $[Cp(CO)_2W=PR_2]$, $R = iPr$, tBu

Von Klaus Jörg, Wolfgang Malisch*, Wolfgang Reich, Angelika Meyer und Ulrich Schubert

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich konnten wir mit der 1,2-Eliminierung von Chlorwasserstoff bzw. Dimethylamin aus den Komplexen $[Cp(CO)_2M(H)PR_2X]$ ($M = Mo, W$; $X = Cl, Me, N$) eine neuartige Methode zum Aufbau von Phosphor-Metall-Doppelbindungen in den Komplexen des Typs $[Cp(CO)_2M=PR_2]$ vorstellen^[1]. Nach der Synthese *P*-Alkoxo- und *P*-Dimethylamino-substituierter Spezies ist uns jetzt die der bisher unbekannten *P*-Alkyl-Derivate gelungen. Diese sind für ein Studium der Doppelbindungsreaktivität von Interesse, die in diesem Fall unbeeinflusst von Heterosubstituenten ist^[1-3]. Da die entsprechenden Chlorphosphan-metallhydride nicht verfügbar waren, gingen wir von den Chlorokomplexen **3a,b** mit Phosphor-Wasserstoff- und Metall-Chlor-Gruppen aus. **3a,b** sind aus dem Chlorokomplex **1** und den sekundären Phosphanen **2a,b** in siedendem Benzol erhältlich^[5] und fallen den IR- und NMR-Daten zufolge als reine *cis*-Isomere an (Diastereotopie der Alkylgruppen, Intensitätsverhältnis $\nu(CO)_s : \nu(CO)_as > 1$)^[6]. Ihre Dehydrohalogenierung zu den Doppelbindungskomplexen **4a,b** verläuft mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in Methylcyclohexan bei Raumtemperatur glatt und einheitlich. **4a,b** fallen nach Ausfrieren aus Pentan als violette, in Benzol sehr gut lösliche, luftempfindliche Kristallpulver an, die unter Zersetzung schmelzen, wobei unter $W=P$ -Bindungsspaltung $(tBu)_2P$ und der Zweikernkomplex $[Cp(CO)_2W]_2$ entstehen.



Die Zusammensetzung der durch die sperrigen Alkylgruppen kinetisch stabilisierten Komplexe^[7] ist elementaranalytisch und massenspektrometrisch gesichert. Strukturbeweisend ist die für Phosphor-Metall-Doppelbindungskomplexe mit sp^2 -hybridisiertem Phosphor charakteristisch große Kopplungskonstante $J(PW)$ von 591 bzw. 552 Hz (**4a** bzw. **4b**) sowie der $\delta(^{31}P)$ -Wert von 401 bzw. 373^[5]. Unterhalb $-50^\circ C$ sind die beiden *tert*-Butylgruppen in **4b** 1H -NMR-spektroskopisch unterscheidbar; die Formel zeigt demnach das in Lösung stabilste Konformer^[8]. Der ΔG^\ddagger -Wert für die Rotation um die Metall-Phosphor-

[1] a) S. W. Tobey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 2481; b) P. B. Sargeant, C. G. Krespan, *ibid.* **91** (1969) 415; c) W. Weber, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **92** (1980) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 138; d) D. Wendisch in Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. IV/3, Thieme, Stuttgart 1971, S. 15 ff.

[2] R. Weiss, H. Wolf, U. Schubert, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6142.

[3] A. E. Reed, F. Weinhold, R. Weiss, J. Macheleid, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 2688.

[4] R. West, A. Sado, S. Tobey, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 2488.

[5] R. Weiss, C. Schlierf, K. Schlöter, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4668.

[6] IR-Analyse von Tetraiodallen: A. M. Snider, Jr., P. F. Krause, F. A. Miller, *J. Phys. Chem.* **80** (1976) 1262.

[7] Zur Synthese von Salzen des Typs **2** vgl. [5]. Zur Synthese von Salzen des Typs **3** vgl.: Z. Yoshida, H. Konishi, Y. Miura, H. Ogoshi, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4319. Das I_3^- -Ion in **2** und **3** stammt aus I_2 -liefernden, den Substitutionsprozeß am Dreiring begleitenden Redoxprozessen.

[8] J. Mullay, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5842.

[9] R. Weiss, K. G. Wagner, C. Priesner, J. Macheleid, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4491, zit. Lit.

[10] C. Laurence, M. Queignec-Cabanetos, B. Wojtkowiak, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1982**, 1605.

[11] Nach MNDO-Berechnungen (R. Weiss, R. Roth, unveröffentlicht) beträgt die positive Partialladung am Iod in $cyclo-C_3I_3^+$ 0.42, in C_3I_2 0.28, in ICN 0.31.

[12] J. A. Creighton, K. M. Thomas, *J. Mol. Struct.* **7** (1971) 173.

[*] Prof. Dr. W. Malisch, K. Jörg, W. Reich, Dr. A. Meyer, Prof. Dr. U. Schubert [*]
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Röntgen-Strukturanalyse.

[**] Hauptgruppenelement-Übergangsmetall-Mehrfachbindungen, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dr. G. Lange und Dr. W. Buchner danken wir für die Massen- bzw. NMR-Spektren. – 6. Mitteilung: W. Malisch, K. Jörg, E. Groß, M. Schmeuß, A. Meyer, *Phosphorus Sulfur*, im Druck.

temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren 10.3 kcal/mol. Die Röntgen-Strukturanalyse von **4b** ergab, daß auch im Kristall die „senkrechte“ Konformation vorliegt und daß das Phosphoratom exakt trigonal-planar koordiniert ist^[9] (Abb. 1). Der W-P-Abstand von 2.28 Å spricht für eine Phosphor-Wolfram-Doppelbindung^[10].

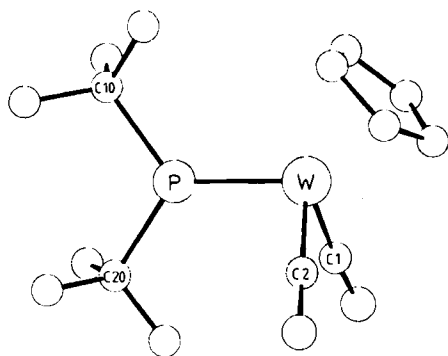
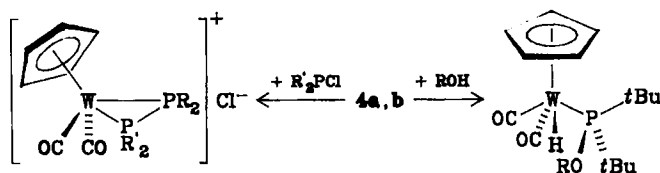


Abb. 1. Struktur von **4b** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-P 2.284(4), P-C10 1.90(2), P-C20 1.91(2), W-C1 1.87(1), W-C2 1.94(2); M-W-P 134.4, W-P-C10 126.1(6), W-P-C20 124.4(6), C10-P-C20 109.4(8), P exakt planar koordiniert, C1-W-C2 79.8(8), C1-W-P 93.9(6), C2-W-P 92.4(5). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51700, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



6a: R = R' = *i*Pr
6b: R = *t*Bu, R' = Me

5a: R = H
5b: R = Me
5c: R = Et

Trotz der Abschirmung durch die sperrigen Alkylgruppen sind die W=P-Bindungen von **4a, b** sehr reaktiv. Wasser, Methanol oder Ethanol werden augenblicklich unter Bildung der *cis*-konfigurierten Komplexe **5a–c** addiert. Mit den Chlorphosphanen $\text{R}_2\text{P-Cl}$ (R = *i*Pr, *t*Bu) kommt es nach heterolytischer P–Cl-Bindungsspaltung zur Anlage von R_2P^+ an die W=P-Bindung. Es resultieren die salzartigen, in Acetonitril gut löslichen Komplexe **6a, b** mit dem am Metall „side-on“ koordinierten Diphosphan.

Diese für Diphosphate erstmals nachgewiesene Koordination folgt aus dem Auftreten nur einer Kopplung $J(\text{PP})$ bei **6b** und aus dem einfachen ^{183}W -Satellitenmuster bei **6a** [$J(\text{WP}) = 143$ Hz] und **6b** [$J(\text{WP}) = 112$ Hz (Me_2P), 160 Hz (tBu_2P)]^[11]. Die rasche olefinartige Rotation des $(\text{R}_2\text{P})_2$ -Liganden von **6a, b** am Metall [$\Delta G^\ddagger = 13.5$ kcal/mol (**6a**)] und seine in **6b** ungewöhnlich große $J(\text{PP})$ -Kopplung von 400 Hz^[12] legen einen Aufbau von **6a, b** aus dem im freien Zustand bislang unbekannten Diphospheni-

um-Dikation $[\text{R}_2\text{P}=\text{PR}_2]^{2+}$ und dem Metallfragment $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}]^-$ nahe.

Arbeitsvorschriften:

3b: 615 mg (1.67 mmol) **1** und 244 mg (1.67 mmol) **2b** werden in 60 mL Benzol 28 h unter Rückfluß erhitzt; Filtrieren, Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in 12 mL Methylcyclohexan und Ausfrieren (-78°C) ergeben 642 mg (80%) orangefarbenes Kristallpulver **3b**. – Fp = 128°C (Zers.).

4b: 620 mg (1.28 mmol) **3b** werden in 60 mL Methylcyclohexan bei -78°C innerhalb von 30 min mit einer Suspension von 192 mg (1.26 mmol) DBU in 10 mL Methylcyclohexan versetzt, und das Gemisch wird 2 h gerührt. Nach Filtrieren und Eindampfen bis zur Trockne im Vakuum wird durch Tieftemperaturkristallisation aus 15 mL Pentan/Methylcyclohexan (3:2) gereinigt. Ausbeute 456 mg (80%). – Fp = 109°C (Zers.). **4a** wird analog gewonnen. Ausbeute 398 mg (88%). – Violett Kristallpulver. – Fp = 69°C (Zers.).

5a/b/c: Zu 3003 mg (166.7 mmol)/1030 mg (32.1 mmol)/2368 mg (51.4 mmol) entgastem H_2O /wasserfreiem MeOH/EtOH wird eine Lösung von **4b** in 10/5/10 mL Benzol getropft. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 78/72/74%. – Ockerfarbener/brauner/hellbrauner Feststoff. – Fp = $121/124/130^\circ\text{C}$.

6a/b: Zu einer Lösung von 386 mg (0.89 mmol) **4a**/172 mg (0.38 mmol) **4b** in 50/20 mL Benzol werden 196 mg (0.89 mmol)/84 mg (0.38 mmol) $\text{tPr}_2\text{P-Cl}$ / $\text{Me}_2\text{P-Cl}$ getropft. Es fällt sofort **6a/6b** aus, das abgetrennt, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. – Ausbeute 76/84%. – Hellgelbe Feststoffe. – Fp = $190\text{--}193/202^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 9. September,
 veränderte Fassung am 12. Oktober 1985 [Z 1457]

- [1] E. Groß, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch, R. Boese, *Angew. Chem.* 96 (1984) 705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 738.
- [2] A. H. Cowley, *Chem. Rev.*, im Druck; L. D. Hutchins, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Organometallics* 3 (1984) 399.
- [3] W. Malisch, E. Groß, A. Göttlein, unveröffentlicht.
- [4] Aus $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}-\text{H}]$ und $\text{tBu}_2\text{P-Cl}$ entstehen anstelle der erwarteten Vorstufe $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{tBu}_2\text{P-Cl})\text{W}-\text{H}]$ nur die Zersetzungsprodukte $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}]_2$ und $(\text{tBu}_2\text{P})_2$.
- [5] Spektroskopische Daten: **3b:** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 40.5 MHz, 35°C): $\delta = 50.8$ ($J(\text{WP}) = 240$ Hz); IR (C_6H_6): $\nu(\text{PH}) = 2268$ cm^{-1} (w); $\nu(\text{CO}) = 1949$ (vs), 1863 (s) cm^{-1} . – **4a:** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 40.5 MHz, 35°C): $\delta = 401.9$ ($J(\text{WP}) = 591$ Hz); IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO}) = 1941$ (vs), 1863 (vs) cm^{-1} . – **4b:** ^1H -NMR (C_6H_6 , 60 MHz, 30°C): $\delta = 5.37$ (s, 5 H, H_2C_5), 1.40 (d, $^3J(\text{PCH}) = 12.2$ Hz, 18 H, H_3CCP). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 40.5 MHz, 35°C): $\delta = 373.4$ ($J(\text{WP}) = 552$ Hz); IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO}) = 1932$ (vs), 1849 (s) cm^{-1} . – **5a:** ^1H -NMR (C_6H_6 , 60 MHz, 30°C): $\delta = 5.0$ (s, 5 H, H_2C_5), 1.2 (d, $^3J(\text{PCH}) = 13$ Hz, 18 H, H_3CCP). – 7.45 (d, $^3J(\text{PWH}) = 65$ Hz, 1 H, w); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 40.5 MHz, 35°C): $\delta = 165.1$ ($J(\text{WP}) = 285.78$ Hz); IR (C_6H_6): $\nu(\text{OH}) = 3233$ cm^{-1} (w); $\nu(\text{CO}) = 1931$ (vs), 1845 (s) cm^{-1} . – **6a/6b:** ^1H -NMR ($\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{CH}_3\text{CN}$, 60 MHz, 30°C): $\delta = 5.75$ (s, 5 H, H_2C_5), 2.81–2.06 (m, $^3J(\text{HCCCH}) = 7.0$ Hz, 4 H, HCC), 1.75 (vdt, $^3J(\text{HCCP}) + ^4J(\text{HCCP}) = 17.8$ Hz, $^3J(\text{HCCCH}) = 7.0$ Hz, 6 H, H_3C), 1.53 (vdt, $^3J(\text{HCCP}) + ^4J(\text{HCCP}) = 22.3$, $^3J(\text{HCCCH}) = 7.0$ Hz, 6 H, H_3C)/ $\delta = 5.75$ (s, 5 H, H_2C_5), 2.12 (d, $^3J(\text{HCP}) = 9.2$ Hz, 6 H, H_3CP), 1.43 (d, $^3J(\text{HCCP}) = 15.2$ Hz, H_3CCP); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , H_3PO_4 , ext.): $\delta = -73.0$ ($J(\text{WP}) = 143$ Hz) (PMe_2): $\delta = -62.2$ ($J(\text{PWP}) = 400$, $J(\text{WP}) = 112$ Hz); (tBu_2): $\delta = -109.6$ ($J(\text{PWP}) = 400$, $J(\text{WP}) = 160$ Hz); IR (CH_3CN): $\nu(\text{CO}) = 1977$ (vs), 1900 (s)/1975 (vs), 1903 (s) cm^{-1} .
- [6] Röntgen-Strukturanalyse von **3b** (W. S. Sheldrick, persönliche Mitteilung): W-P 2.518(1), W-Cl 2.491(1), P-H 1.52(3) Å; CO-W-CO 76.2(2), P-W-C1 79.5(1), P-W-C2 111.2(1), C1-P-C2 110.8(2)°.
- [7] Die analog herstellbaren Methyl- und Ethyl-Verbindungen sind nur über Abfangreaktionen bei -20°C nachweisbar; M. Schmeuß, K. Jörg, E. Groß, W. Malisch, unveröffentlicht.
- [8] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 592.
- [9] Röntgen-Strukturanalyse von **4b**: C2/c ($Z = 8$), $a = 28.067(10)$, $b = 8.547(3)$, $c = 16.978(7)$ Å, $\beta = 124.67(3)^\circ$, $\rho_{\text{calc}} = 1.79$ g/cm^3 . 2088 unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung). $R = 0.059$, $R_w = 0.057$ unter Einschluß aller Reflexe.
- [10] M. Yoshifuji, I. Sima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4578; R. J. Klingler, W. M. Butler, M. D. Curtis, *ibid.* 100 (1978) 5034; R. D. Adams, D. M. Collins, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* 13 (1975) 1086.
- [11] Im Falle einer dimeren Struktur mit Sechsringordnung sollten im ^{183}W -NMR-Satellitenspektrum von **6a** Phosphor-Phosphor-Kopplungen auftreten. Vgl. Y. Koie, L. Shinoda, Y. Saito, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 4408. Bei **6b** wären die beiden Kopplungen $J(\text{PP})$ und $^2J(\text{PWP})$ zu erwarten. Dr. W. Buchner danken wir für Diskussionen.
- [12] A. H. Cowley, *Polyhedron* 3 (1984) 389.