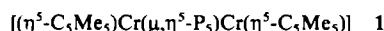


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

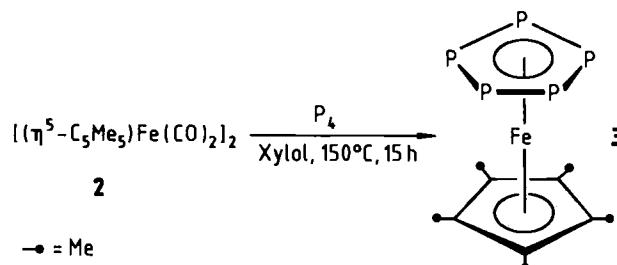
$[(\eta^5\text{-P}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$, ein Pentaphosphaferrocen-Derivat**

Von Otto J. Scherer* und Thomas Brück

Nachdem *cyclo-P₅* als Brückenligand im gemischtwertigen Tripeldecker-Komplex **1** stabilisiert werden konnte^[1], versuchten wir, mit diesem Liganden (*cyclo-P₅* als 6π-Elektronendonator) auch die klassische Sandwich-Koordination zu realisieren. Zum Erfolg führte die Cothermolyse von **2** mit weißem Phosphor.



Pentamethyl-pentaphosphaferrocen **3** bildet sublimierbare, grüne Kristalle, die an der Luft gehandhabt werden können und im abgeschmolzenen Röhrchen ab ca. 270°C zu schmelzen beginnen (unter teilweiser Sublimation sowie geringfügiger Zersetzung). **3** ist in Dichlormethan sehr gut, in Benzol sowie Toluol gut und in Pentan mäßig löslich.



Im ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, 293 K, C₆D₆, TMS intern) findet man für **3** bei δ = 1.08 ein scharfes Singulett, das gegenüber dem von Decamethylferrocen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}]$ **4**^[3] um 0.6 ppm hochfeldverschoben ist. Im Vergleich zu den ¹³C{¹H}-NMR-Signalen von **4**^[2,3] sind die von **3**^[2] geringfügig tieffeldverschoben. Das ³¹P{¹H}-NMR-Signal wird in der Reihe Tripeldecker **1** (δ = -290.5^[1]), Monophosphaferrocen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-PC}_4\text{H}_4)]$ **5** (δ = -67.5^[4]), **3** (81.01 MHz, C₆D₆, 85proz. H₃PO₄ extern; δ = 153.0 (s)) und Li(P₅) (δ = 470^[5]) kontinuierlich zu tieferem Feld verschoben. Im Massenspektrum^[2] ist der Molekülpeak von **3** der intensitätsstärkste Peak, gefolgt vom Peak für $M^+ - \text{P}_2$.

Weder durch Sublimation noch durch Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln konnte bislang ein für

die Röntgen-Strukturanalyse geeigneter Kristall erhalten werden. *cyclo-P₅* wird möglicherweise aus P₃ und P₂ gebildet^[6].

Arbeitsvorschrift

980 mg (2.3 mmol) **2** [7] und 1500 mg (12.1 mmol) P₄ werden in 80 mL Xylool 15 h unter Rückfluß gerührt, der unlösliche Anteil wird abfiltriert (D3-Fritte) und dreimal mit je 80 mL CH₂Cl₂ extrahiert (393 mg Rückstand nach dem Trocknen im Hochvakuum). Aus den vereinigten Extrakten wird im Ölumpenvakuum das Lösungsmittel entfernt. Nach dreimaligem Extrahieren mit je 50 mL Pentan verbleiben 726 mg eines braunen Feststoffs, dessen Zusammensetzung noch nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte. Nach Entfernen des Lösungsmittels aus den grünen Pentan-Extrakten im Ölumpenvakuum wird der Rückstand sublimiert. Bei 60°C/0.01 Torr wird überschüssiger Phosphor entfernt, zwischen 90–110°C sublimieren grüne Nadeln an die Glaswand. Nach Umkristallisation aus Pentan erhält man 175 mg **3** (Ausbeute 11%). Korrekte Elementaranalyse.

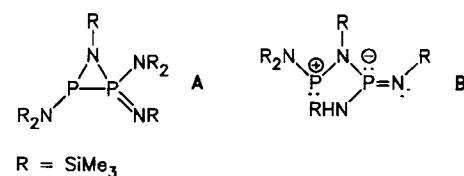
Eingegangen am 20. Oktober,
ergänzte Fassung am 7. November 1986 [Z 1957]

- [1] O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Angew. Chem.* **98** (1986) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 363.
- [2] ¹³C{¹H}-NMR (50.28 MHz, C₆D₆, TMS intern) **3**: δ = 90.6 (s; C₅Me₅), 10.6 (s; CH₃); **4**: δ = 78.5 (s; C₅Me₅), 9.8 (s; CH₃). EI-MS (70 eV) von **3**: m/z 346 (M^+ , I_{rel} = 100%), 284 ($M^+ - \text{P}_2$, 91%), P₄ (19.8%), P₃ (7.9%), P₂ (53%), P (7.8%) sowie weitere, intensitätsschwächere Linien.
- [3] Vgl. dazu: J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1882.
- [4] F. Mathey, *Struct. Bonding (Berlin)* **55** (1983) 153.
- [5] M. Baudler, *Phosphorus Sulfur*, im Druck; M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] Vgl. dazu die theoretischen Untersuchungen über N₅ und dessen Komplexstabilisierung: M. T. Nguyen, M. Sana, G. Leroy, J. Elguero, *Can. J. Chem.* **61** (1983) 1435; M. T. Nguyen, M. A. McGinn, A. F. Hegarty, J. Elguero, *Polyhedron* **4** (1985) 1721.
- [7] D. Catheline, D. Astruc, *Organometallics* **3** (1984) 1094, zit. Lit.

(Me₃Si)₂N=P=NSiMe₃ als Edukt für elektronenreiche Phosphor-Stickstoff-Liganden**

Von Otto J. Scherer*, Karin Göbel und Jürgen Kaub

Unter den Verbindungen des Phosphors der Koordinationszahl 2 weisen die Amino(imino)phosphane R₂N-P=NR eine besonders große Koordinationsvielfalt auf^[1]. Wir fanden nun, daß bei der Umsetzung von [Fe₃(CO)₁₂] **1** mit (Me₃Si)₂N-P=NSiMe₃ **2** die beiden Cluster **3** und **4** erhalten werden. **3** enthält den ungewöhnlichen, dreizähnigen 6e-Donorliganden **B**; ein denkbare Weg von **2** zu **B** ist die heterolytische Öffnung der PP-Bindung von **A**, das seinerseits durch eine dimerisierende [2 + 1]-Cycloaddition von **2**^[2a,b] entstehen kann. Im Fe₃-Cluster **4** sind das Phosphandiyl (Phosphiniden)



[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. K. Göbel, Dr. J. Kaub [*]
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[†] Röntgen-Strukturanalyse.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.