

geboten, wie man anhand einiger eleganter Arbeiten von *Lesiecki* und *Nibler* et al.^[1,2] erkennt.

Wo Symmetrierniedrigung zur Aufhebung von Entartung führt (T_d zu beliebiger niedrigerer Symmetrie; D_{3h} unter Verlust der C_3 -Achse etwa zu C_{2v}), kann die Beobachtung zusätzlicher Banden in Verbindung mit partieller Isotopensubstitution die Feststellung der Punktgruppe ermöglichen. *Beattie* et al.^[3] zeigten aber, daß ThCl_4 in Neon T_d , in Krypton jedoch geringere Symmetrie hat, was die Möglichkeit belegt, daß Matrixgase eine Änderung der Geometrie verursachen können. Im Fall des T-förmigen UO_3 ^[14] könnte man sich vorstellen, daß in der Gasphase trigonal-planare, in einer Matrix entlang einer Koordinate in Richtung $\text{UO}_2^{2+}\text{O}^{2-}$ verzerrte Moleküle vorliegen.

Bis heute sind viele sorgfältige und sehr schwierige Experimente durchgeführt worden. Mit dieser Zuschrift soll die Frage aufgeworfen werden, inwieweit die an Hochtemperaturmolekülen erzielten Ergebnisse sich zur *zweifelsfreien* Strukturzuordnung des *freien Moleküls* bei tiefen Temperaturen eignen.

Eingegangen am 14. Juli,
veränderte Fassung am 10. November 1988 [Z 2858]

- [1] M. C. Drake, G. M. Rosenblatt, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 1387.
- [2] I. R. Beattie, P. J. Jones, A. D. Willson, N. A. Young, *High Temp. Sci.* im Druck.
- [3] J. S. Ogden, R. S. Wyatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 859.
- [4] J. W. Hastie, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Chem. Commun.* 1969, 1452; *High Temp. Sci.* 1 (1969) 76.
- [5] V. Calder, D. E. Mann, K. S. Seshadri, M. Allavena, D. White, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 2093.
- [6] J. W. Hastie, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 2648.
- [7] J. W. Hastie, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *High Temp. Sci.* 3 (1971) 257; D. White, G. V. Calder, S. Hemplé, D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 6645; C. W. De Kock, D. A. Van Leersberg, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3235; *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 134; D. W. Green, D. P. McDermott, A. Bergman, *J. Mol. Spectrosc.* 98 (1983) 111; A. Snelson, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 3208; R. S. Wyatt, *PhD Thesis*, Southampton University 1983; K. R. Millington, *PhD Thesis*, Southampton University 1987; K. R. Thompson, K. D. Carlson, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4379.
- [8] N. D. Potter, M. H. Boyer, F. Ju, D. L. Hildenbrand, E. Murad: *Thermodynamic Properties of Propellant Combustion Products*, U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform. AD, Nr. 715567 (1971).
- [9] P. Ehrlich, G. Pietzka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 275 (1954) 121.
- [10] ESR-Studien an TiF_2 : T. C. De Vore, W. Weltner, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4700.
- [11] Siehe beispielsweise: I. R. Beattie, J. S. Ogden, R. S. Wyatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2343; S. D. Gabelnick, G. T. Reedy, M. G. Chasanov, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 1167; D. W. Green, K. M. Ervin, *J. Mol. Spectrosc.* 89 (1981) 145.
- [12] M. L. Lesiecki, J. W. Nibler, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 871; M. Lesiecki, J. W. Nibler, C. W. De Kock, *ibid.* 57 (1972) 1352.
- [13] I. R. Beattie, P. J. Jones, K. R. Millington, A. D. Willson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 2759.
- [14] Siehe beispielsweise: S. D. Gabelnick, G. T. Reedy, M. G. Chasanov, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 6397.
- [15] Alle Rechnungen unter Vernachlässigung von Anharmonizitäten.

$t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}=\text{PBr}t\text{Bu}_2 \cdot \text{LiBr}$ und die Bildung von $t\text{Bu}_2\text{P}-\ddot{\text{P}}$

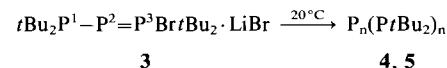
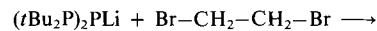
Von *Gerhard Fritz**, *Tilo Vaahs*, *Holm Fleischer* und *Eberhard Matern*

Während Komplexe mit terminalen Phosphhandiyl(Phosphiniden)-Liganden – gebildet über Phosphol-Komplexe – wohlbekannt sind^[1], konnten freie Phosphinidene trotz

[*] Prof. Dr. G. Fritz, Dr. T. Vaahs, Dipl.-Chem. H. Fleischer, Dr. E. Matern
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe

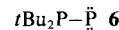
wiederholter Bemühungen bisher nicht gefaßt werden. So gelang ihre Bildung durch Dekomplexierung von Komplexen mit terminalen Phosphiniden-Liganden bisher nicht, und weder bei der Thermolyse von 7-Phosphanorbornenen noch bei der von $(\text{PMe})_5$ ^[2] konnten freie Phosphinidene nachgewiesen werden. Es mangelt offenbar an einer Vorstufe, aus der sich Phosphinidene bei hinreichend niedriger Temperatur freisetzen lassen.

Nun wurde beobachtet, daß bei der Umsetzung von **1**^[3] mit **2** gelbe, in Toluol lösliche Kristalle von **3** gebildet werden^[4]. In der Formulierung von **3** als LiBr-Addukt ei-

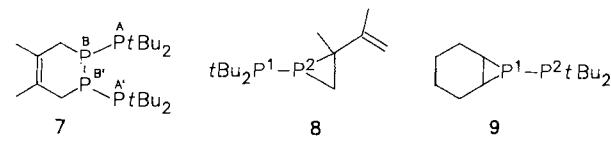


nes P-P-Ylids werden sowohl der aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum^[4] abzulesende Mehrfachbindungsanteil zwischen P^2 und P^3 als auch die Erhöhung der Koordinationszahl von P^3 berücksichtigt. Analog ist das LiX-Addukt eines C-P-Ylids $\text{Ph}_3\ddot{\text{P}}-\text{CRR}' \cdots \text{LiX}$ aufzufassen^[5]. **3** ähnelt sowohl den lithiierten Yliden $(\text{R}_2\text{CLi}-\text{PR}_3)\text{X}$ von *H. Schmidbaur* und *W. Tronich*^[6] als auch den von *A. Schmidpeter* et al. beschriebenen Triphosphenium-Ionen^[7] und dem 1,1,3,3-Tetraphenyl-1 λ^5 ,2 λ^3 ,3 λ^5 -triphenyl-Kation^[8]. Eine Kristallstrukturuntersuchung von **3** war bisher nicht möglich.

Verbindung **3** zerstetzt sich beim Erwärmen auf 20°C quantitativ in $t\text{Bu}_2\text{PBr}$, LiBr und die Cyclophosphane **4** ($n=3$) und **5** ($n=4$)^[9]. Das Entstehen dieser Verbindungen läßt auf das intermediäre Auftreten von 2,2-Di-*tert*-butyl-1,1-diphosphandiyl **6** schließen. Daher wurde versucht, **6** durch Abspaltreaktionen nachzuweisen.



Bei der Zersetzung von **3** (Raumtemperatur) in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien bilden sich die Verbindungen **7** und **8** und nicht mehr die Cyclophosphane **4** und **5**. Verbindung **7**, die auf das intermediäre Auftreten von $t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}=\text{P}-\text{PtBu}_2$ schließen läßt, entsteht bevorzugt^[10]. Die Zersetzung von **3** in Cyclohexen führt zu **9**^[10], wobei allerdings die Cyclophosphane **4** und **5** die Hauptprodukte sind.



Die Reaktion von **3** mit Dimethylbutadien zu **8** entspricht der Reaktion von Komplexen mit terminalen Phosphiniden-Liganden zu Vinylphosphiran-Komplexen und die mit Cyclohexen zu **9** der dieser Komplexe mit Olefinen^[11].

Eingegangen am 21. Juli,
veränderte Fassung am 24. November 1988 [Z 2876]

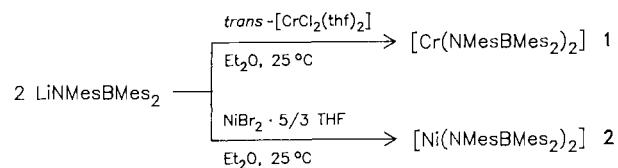
CAS-Registry-Nummern:

1: 118201-82-4 / **2**: 106-93-4 / **3**: 118631-50-8 / **4**: 118281-67-7 / **5**: 118281-66-6 / **6**: 118655-68-8 / **7**: 118631-51-9 / **8**: 118631-52-0 / **9**: 118631-53-1 / 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: 513-81-5 / Cyclohexen: 110-83-8.

- [1] Übersicht: F. Mathey, *Angew. Chem.* 99 (1987) 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 275.
- [2] K. C. Caster, L. D. Quin, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5831.
- [3] G. Fritz, T. Vaahs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 552 (1987) 18.
- [4] 1.3 g (3.2 mmol) **1** · THF werden in 15 mL Toluol suspendiert und 0.6 g (3.2 mmol) **2** bei 0°C zugegeben. Nach Beendigung der Gasentwicklung (C_2H_4) wird die Lösung 2 h bei –40°C gerührt, wobei sie klar bleibt und die Farbe sich von Orange nach Gelb ändert. Nach 2 d bei –78°C fällt **3** als gelber, feinkristalliner Niederschlag aus. **3** läßt sich aus Toluol umkristallisieren. Ausbeute: 0.5 g (1 mmol, 31%). ^{31}P -NMR: δ = 20.6 (dd, P^1), –88.9 (dd, P^2), 175.6 (dd, P^3); J_{12} = –252, J_{13} = 40, J_{23} = –683 Hz.
- [5] M. Schlosser, K. F. Christmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 708 (1967) 1.
- [6] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* 101 (1968) 3545, 3556.
- [7] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 226.
- [8] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 94 (1982) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 63.
- [9] Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **4** treten drei und nicht vier Signalgruppen auf, weil eine $PtBu_2$ -Gruppe *trans* zu den übrigen steht: δ = 67 (1P), 47 (2P). Im Signal δ = –163 (3P, typisch für Dreiringhochfeldverschiebung) überlagern sich die beiden Signalgruppen der drei endocyclischen P-Atome. Massenspektrum: 528.2631 (M^0), 471.1945 ($M^0 - tBu$). – **5** kristallisiert bei –20°C aus dem Reaktionsgemisch. ^{31}P -NMR: δ = 63 (P_{Subst}), –43 (P_{Ring}); J_{PP} = –329 Hz. Massenspektrum: m/z 708.3562 (M^0), 559.2389 ($M^0 - PtBu_2$), 533.1407 ($M^0 - 3 tBu$). – Die Verbindungen **4** und **5** sind aus der Zersetzung von $tBu_2P - P(SiMe_3) - P(SiMe_3)_2$ bekannt (G. Fritz, T. Vaahs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 553 (1987) 85). Sie bilden sich aus diesem bei 65°C (15 h) unter bevorzugter Abspaltung von $P(SiMe_3)_3$ [Nebenprodukt $tBuP(SiMe_3)_2$], was das intermediente Auftreten von **6** nahelegt.
- [10] Für die Afbangreaktionen wurde **1** in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (oder Cyclohexen) gelöst und bei 0°C mit **2** versetzt. Die Reaktionslösung wurde 5 d bei 20°C gerührt. Dabei bildete sich stets eine orange, klare Lösung, die sich langsam durch ausfallendes LiBr trübt. Ansatz für **7** und **8**: 0.5 g (1.21 mmol) **1**, 10 mL 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 0.22 g (1.21 mmol) **2**. Ansatz für **9**: 1.0 g (2.42 mmol) **1**, 15 mL Cyclohexen, 0.44 g (2.42 mmol) **2**. – ^{31}P -NMR-Daten (bei **7** und **8** Spektrum der Reaktionslösung): **7**: δ = 45.3 (P^A), –48.7 (P^B); J_{BB} = –277, J_{AB} = –329, J_{AB} = 65, J_{AA} ≤ 1 Hz. – **8**: δ = 34.5 (d, P^1), –189.0 (d, P^2); J_{12} = –233 Hz. – **9**: δ = 65.5 (d, P^2), –225.0 (d, P^1); J_{12} = –220 Hz. – Die Bildung von **7** entspricht dem Ablauf der Reaktion von $tBuP - P(SiMe_3)$ [aus $tBuClP - P(SiMe_3)_2$] mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien [G. Fritz, H. Fleischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck] sowie dem der Reaktionen von $tBu_2P - P = tBu$ [aus $tBu_2P - P(SiMe_3) - PCl/tBu$] und $tBu_2P - P = P - SiMe_3$ [aus $tBu_2P - P(Cl) - P(SiMe_3)_2$] mit Cyclopentadien [G. Fritz, T. Vaahs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 552 (1987) 34].

Wir haben kürzlich gezeigt, daß mit Borylamidoliganden $^{\ominus}NRBMes_2$ (R = Ph oder Mes) niedrige Koordinationszahlen an Mangan erreicht werden, da sie weitergehende Assoziationen verhindern^[5]. Dies ist einerseits auf den hohen Raumbedarf der Liganden, andererseits auf die merklich geringere Neigung der freien Elektronenpaare am Stickstoff zur Brückenbildung zurückzuführen. Wir beschreiben jetzt die Synthese und strukturelle Charakterisierung der Komplexe $[M(NMesBMes_2)_2]$ (**1**, M = Cr; **2**, M = Ni), der ersten^[10] neutralen Verbindungen mit zweifach koordiniertem Cr^{II} bzw. Ni^{II} .

Die Komplexe **1** und **2** wurden in mäßigen Ausbeuten aus dem Lithiumborylamid $LiNMesBMes_2$ ^[5] und *trans*- $[CrCl_2(\text{thf})_2]$ bzw. $NiBr_2 \cdot 5/3\text{THF}$ ^[11] synthetisiert (Schema 1). Der Chromkomplex **1** wurde aus Hexan in Form grüner Kristalle ($F_p = 195^\circ\text{C}$) erhalten (Struktur siehe Abb. 1).



Schema 1. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

Am auffallendsten ist der Winkel N1-Cr-N2, der mit 112.3(3)° stark von der erwarteten annähernden Linearität abweicht. Die Abstände Cr···C10 und Cr···C39 (ca. 2.39 Å) sind viel kürzer als die entsprechenden Abstände im bereits beschriebenen Mn-Analogen $[Mn(NMesBMes_2)_2]$ **3** (2.536(5) Å)^[5], obwohl die Radien von Cr und Mn ähnlich sind. Weiterhin sprechen die Winkel, die die Bindungen B1-C10 und B2-C37 mit den jeweiligen Mesitylenebenen bilden (10.2 bzw. 15.2°), für mäßig starke Cr···C-Wechselwirkungen. Die Asymmetrie der beiden B-C-Bindungen und der N-B-C-Winkel innerhalb eines Liganden stützt ebenfalls diese Ansicht. Zwei weitere strukturelle Aspekte verdienen Beachtung: 1. Die Verdrillungs-

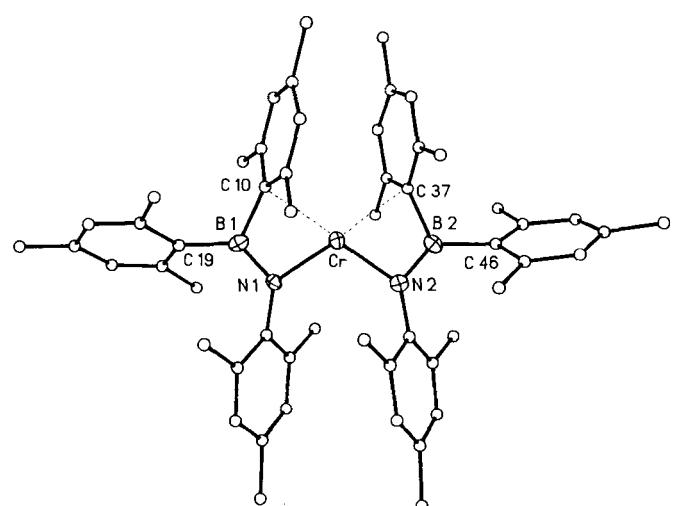


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall [12]. Wasserstoffatome und mitkristallisierende Lösungsmittelmoleküle (Hexan) wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Cr-N1 1.980(7), Cr-N2 1.988(7), N1-B1 1.373(13), N2-B2 1.381(12), B1-C10 1.647(14), B1-C19 1.598(14), B2-C37 1.646(14), B2-C46 1.624(14), Cr···C10 2.383(15), Cr···C37 2.391(15); N1-Cr-N2 112.3(3), Cr-N1-B1 98.8(6), Cr-N2-B2 96.8(6), N1-B1-C10 113.1(8), N1-B1-C19 128.7(9), C10-B1-C19 118.1(8), N2-B2-C37 115.4(8), N2-B2-C46 129.4(9). Winkel zwischen den Ebenen Cr-N1-C10 und Cr-N2-C37 = 18.7°.

$[M(NMesBMes_2)_2]$ (M = Cr, Ni), stabile, verzerrt zweifach koordinierte d^4 - und d^8 -Komplexe**

Von Ruth A. Bartlett, Hong Chen und Philip P. Power*

Komplexe mit dreifach koordinierten Metallzentren sind in großer Zahl und von vielen Übergangsmetallen bekannt^[1,2]. Stabile Spezies mit zweifach koordiniertem Übergangsmetall sind aber, abgesehen von d^{10} -Komplexen, äußerst selten. Gegenwärtig weist die Liste der Übergangsmetalle, die ungeladene Komplexe mit zweifach koordiniertem Metallzentrum und unvollständig besetzten Schalen bilden, nur Mn^[3–6], Fe^[6,7] und Co^[6,7] auf; Liganden sind im Fall von Mn einige sperrige Alkyl-^[3,4] und Amid-^[5,6] und für Fe und Co Silylamidgruppen^[6,7]. Bis(silylamido)nickelkomplexe wie $[Ni\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ scheinen instabil^[8], homoleptische Ni^{II} -Alkylkomplexe gänzlich unbekannt zu sein. Ebenso sind keine homoleptischen monomeren, wohl aber höher koordinierte basenstabilisierte Alkyl- und Amidoderivate von Cr^{II} beschrieben worden^[9].

[*] Prof. P. P. Power, R. A. Bartlett, H. Chen
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund gefördert.