

Entsprechend der Symmetriereduktion werden in den IR-Spektren^[19] oberhalb von 100 cm^{-1} vier Bänder registriert, die den drei Grundschwingungen $A'_1 + A''_2 + E'$ zuzuordnen sind (Abb. 2). Die antisymmetrische Valenzschwingung

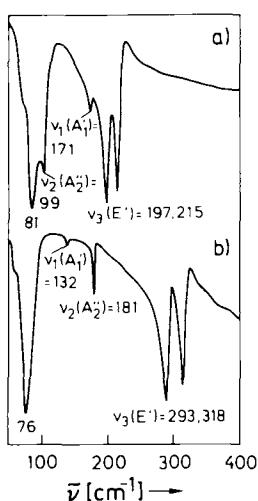


Abb. 2. FIR-Spektren von Cs_6InAs_3 (a) und Cs_6AlSb_3 (b).

$v_3(E')$ spaltet auf, und es werden zwei getrennte, sehr starke Bänder bei 318 und 293 ($[\text{AlSb}_3]^{6\ominus}$) bzw. 215 und 197 cm^{-1} ($[\text{InAs}_3]^{6\ominus}$) beobachtet. Der nichtebenen Schwingung A''_2 wird die mittelstarke Bande bei 181 cm^{-1} ($[\text{AlSb}_3]^{6\ominus}$) bzw. bei 99 cm^{-1} ($[\text{InAs}_3]^{6\ominus}$) zugeordnet. Die in der D_{3h} -Symmetrie IR-inaktive Schwingung $v_1(A'_1)$ tritt, wie erwartet, als Intensitätsschwache Bande bei 132 cm^{-1} ($[\text{AlSb}_3]^{6\ominus}$) bzw. 171 cm^{-1} ($[\text{InAs}_3]^{6\ominus}$) in Erscheinung. Die beobachteten Wellenzahlen sind mit den korrespondierenden Valenzschwingungen v_1 der isosteren Moleküle AlI_3 ($\tilde{\nu} = 156\text{ cm}^{-1}$)^[10] und InBr_3 ($\tilde{\nu} = 212\text{ cm}^{-1}$)^[11] vergleichbar. Die Intensitätsschwache Deformationsschwingung $v_4(E')$ konnte wegen vollständiger Überlagerung mit den Gitterschwingungen nicht lokalisiert werden. Aus den Frequenzen^[12] erhält man nach einem Näherungsverfahren^[13] für die Valenzkraftkonstanten f von $[\text{AlSb}_3]^{6\ominus}$ 0.99 und von $[\text{InAs}_3]^{6\ominus}$ 1.07 N cm^{-1} , für die Wechselwirkungskonstanten f' 0.13 bzw. 0.12 N cm^{-1} , sowie für die Kraftkonstanten der nichtebenen Schwingung f'' 0.16 bzw. 0.15 N cm^{-1} . Interessant ist der Vergleich mit den f -Werten 1.74 und 1.91 N cm^{-1} der isosteren Moleküle AlI_3 ^[10] bzw. InBr_3 ^[14]. Die mit ca. 45% sehr deutliche Abnahme der Valenzkraftkonstanten für die Anionen steht in Einklang mit den bisherigen Beobachtungen, wonach die Zunahme der formalen Ionenladung die Bindungen schwächt und damit Frequenzen und Kraftkonstanten verkleinert. Raman-Spektren konnten wegen der Zersetzung im Laserlicht nicht erhalten werden.

Eingegangen am 24. Oktober 1990 [Z 4250]

CAS-Registry-Nummern:

Cs_6InAs_3 , 131863-59-7; Cs_6AlSb_3 , 131863-60-0; Cs , 7440-46-2; In , 7440-74-6; Al , 7429-90-5; Sb , 7440-36-0; As , 7440-38-2.

- [1] G. Cordier, H. Ochmann, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* 119 (1986) 291; *III. European Conf. Solid State Chem.*, Regensburg 1986.
- [2] B. Krebs, H. U. Hürter, *Acta Crystallogr. Sect. A* 47 (1981) 163; B. Krebs, *Angew. Chem.* 95 (1983) 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 113.
- [3] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Naturforsch.* B45 (1990) 277.
- [4] M. Somer, M. Hartweg, L. Walz, D. Thierry, T. Popp, H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [5] Die Einwaage erfolgt in verschweißten Nb-Ampullen mit einem Cs -Überschuß von 30% gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis. Die Proben werden innerhalb von 4 h auf 950 K aufgeheizt und während 40 h auf 298 K abgekühlt. Danach wird überschüssiges Cs im Hochvakuum bei

475 K abdestilliert. Beide Verbindungen bilden metallisch glänzende Prismen, die an Luft zu Produkten noch unbekannter Zusammensetzung reagieren.

- [6] Daten zur Kristallstruktur von Cs_6AlSb_3 : Messung: Nicolet R3m/V-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $3.5^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, Wyckoff-Scan, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung. Auswertung: Nicolet SHELXTL PLUS-76, Direkte Methoden, kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix, 62 freie Variable. $a = 1084.5(2)$, $b = 650.7(2)$, $c = 1270.7(4)$ pm, $\beta = 100.95(2)^\circ$; Raumgruppe $P2_1/m$; $Z = 2$; $R_{\text{aniso}} = 0.031$ für $N(hkl) = 1939$. Daten zur Kristallstruktur von Cs_6InAs_3 : Messung: PW1100-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, 0/20-Scan, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung. Auswertung: SHELXS-86, SHEL-76, Direkte Methoden, kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix, 61 freie Variable. $a = 1046.9(3)$, $b = 635.6(1)$, $c = 1220.8(2)$ pm, $\beta = 101.3(1)^\circ$; Raumgruppe $P2_1/m$; $Z = 2$; $R_{\text{aniso}} = 0.057$ für $N(hkl) = 1379$; weitere Einzelheiten siehe W. Blase, G. Cordier, K. Peters, M. Somer, H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [7] L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 210–227; *The Nature of Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1960.
- [8] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, *Angew. Chem.* 102 (1990) 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 87.
- [9] Die IR-Preßlinge wurden in Polyethylen eingebettet.
- [10] C. E. Sjogren, P. Klaeboe, E. Rytter, *Spectrochim. Acta Part A40* (1984) 457.
- [11] I. R. Beattie, J. R. Horder, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2655.
- [12] Die Frequenzen der v_3 -Schwingungen wurden aus den jeweils zugehörigen Bandenpaaren gemittelt.
- [13] I. R. Beattie, H. E. Blayden, S. M. Hall, S. N. Jenny, J. S. Ogden, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 666.
- [14] S. J. Cyvin, A. Phongsatha, *Spectrosc. Lett.* 8 (1975) 71.

Die ersten Metallobis(methylen)phosphorane – unerwartete Isomerisierung zu einem Phosphaferrocen**

Von Hans Jürgen Metternich und Edgar Niecke*

Professor Rolf Appel zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Synthese von Bis[bis(trimethylsilyl)methylen]chlorophosphoran 1, dem ersten *P*-funktionalisierten $\sigma^3\lambda^5$ -Phosphoran, durch Appel et al.^[1] hat zu einer intensiven Untersuchung dieser Verbindungsklasse geführt^[2]. Im Vordergrund stand dabei der Aufbau von Phosphor-Hauptgruppenelement-Bindungen. Über die Bedeutung dieses Verbindungssystems für die Koordinationschemie und metallorganische Synthese ist hingegen nichts bekannt, wenngleich für die verwandten Bis(imino)phosphorane^[3] Anwendungen in der Katalyse gefunden werden konnten^[4]. Wir berichten hier über die Synthese der ersten Metallobis(methylen)phosphorane sowie über eines ihrer cyclischen Folgeprodukte.

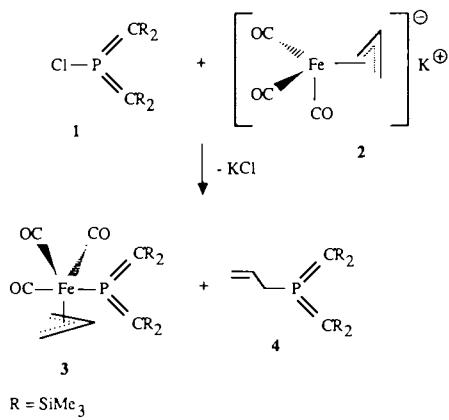
Die Umsetzung des aus η^3 -Allyl(tricarbonyl)iodoisen und K/Hg zugänglichen reaktiven K-Metallats 2^[5] mit dem Chlorbis(methylen)phosphoran 1 liefert als Hauptprodukt^[6] unter Chlorsubstitution 3 sowie unter Extrusion des Carbonylfragments^[7] Bis(methylen)propenylphosphoran^[8] 4.

Ein übergangsmetallsubstituiertes Bis(methylen)phosphoran wurde kürzlich ebenfalls für das Produkt der Umsetzung von $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ 5 mit 1 angenommen^[9]. Das ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = -81.6$, für ein $\sigma^3\lambda^5$ -Phosphoratom bei ungewöhnlich hohem Feld, insbesondere im Vergleich mit 3 ($\delta = 331.8$), legt die Vermutung nahe, daß nicht die postulierte “offene” Form eines Metallobis(methylen)phosphorans, sondern ein cyclisches Isomer erhalten wurde.

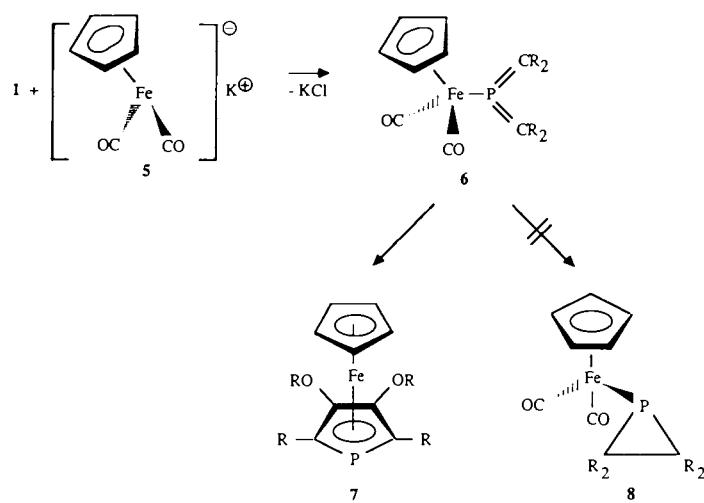
Durch Variation der Reaktionsbedingungen^[10] ist uns nun aus 1 und 5 die Synthese des Metallobis(methylen)phos-

[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. H. J. Metternich
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



phorans **6** wie auch die des Umlagerungsproduktes, des Phosphaferrocens **7**, gelungen. Beide Isomere konnten säulenchromatographisch getrennt und rein isoliert werden. Die Isomerisierung von **6** zu **7** kann als Kupplung des Phosphoran-Fragments mit den beiden Carbonylgruppen des Fe-Fragments angesehen werden. Die Umlagerung führt also nicht, wie bereits mehrfach an alkylsubstituierten Bis(methylen)phosphoranen beobachtet^[12], zum isomeren Metallο³-phosphiran **8**^[13], vielmehr wird in der Koordinationsosphäre des Übergangsmetalls der Phospholyl-Ligand aufgebaut.



Die Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen **3**, **4**, **6** und **7** ist durch Elementaranalysen, hochaufgelöste Massenspektren sowie IR- und NMR-spektroskopisch belegt. Ähnlich wie in Metallomethylenphosphoranen^[14] sind in den Metallbis(methylen)phosphoranen **3** und **6** die ³¹P- (**6**: $\delta = 347.1$) und ¹³C-Kerne gegenüber den entsprechenden organosubstituierten Verbindungen^[12] stark entschirmt. Im Phospholyl-Komplex **7** ist der ³¹P-Kern dagegen erwartungsgemäß stark abgeschirmt^[15] ($\delta = -83.5$). Die ¹³C-Resonanzsignale der Ringkohlenstoffatome liegen im erwarteten Bereich^[15]. Das Fehlen von CO-Schwingungen im IR-Spektrum und das für Phosphaferrocene charakteristische Massenspektrum^[15] sind weitere Belege für die Sandwich-Struktur von **7**^[16]. Weitere Untersuchungen zur Metallorganischen Chemie *P*-funktionalisierter Phosphorane mit $\sigma^3\lambda^5$ -Phosphor sind im Gange^[17].

Experimentelles

3: Eine frisch dargestellte Lösung von 4 mmol $\text{Na}[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ in 40 mL THF wird bei -10°C mit 1.53 g (4 mmol) **1**, gelöst in 20 mL Toluol, versetzt. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h gerührt. Anschließend wird das

Lösungsmittelgemisch bei 30°C im Vakuum entfernt, der Rückstand in 60 mL Pentan aufgenommen und filtriert. Von den Reaktionsprodukten **3**, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, **4** [8] und zwei Dihydrophospholkomplexen lassen sich drei säulenchromatographisch (Silicagel, 30×200 mm, Pentan, 10°C) isolieren. Kristallisation der ersten, roten Fraktion bei 6°C liefert **3** in 36–49% Ausbeute. $-F_p = 111^\circ\text{C}$; ³¹P-NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 331.8$ (br); ¹³C-NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 220.1$ (s, CO), 219.9 (d, $J = 1.0$ Hz, CO), 137.6 (d, $J = 55.8$ Hz, P = C), 86.4 (d, $J = 3.0$ Hz, C2 (Allyl)), 47.1 (d, $J = 1.9$ Hz, C1.3 (Allyl)), 5.5 (d, $J = 2.6$ Hz, SiCH₃), 3.4 (d, $J = 10.2$ Hz, SiCH₃), 3.1 (d, $J = 7.0$ Hz, SiCH₃); MS (60 eV): m/z 528 (1%), 500 (1) [M^{+} – CO], 472 (2) [M^{+} – 2CO], 444 (69) [M^{+} – 3CO], 429 (2) [M^{+} – 3CO – Me], 403 (11) [M^{+} – 3CO – C₃H₆], 348 (10) [M^{+} – Fe(CO)₃C₃H₆], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente; IR (Pentan): $\bar{v}[\text{cm}^{-1}] = 2020$ w, 1990 vs, 1940 vs (C = O).

4 [8]: 1.15 g (3 mmol) **1** in Diethylether (20 mL) werden bei 10°C mit 6 mL einer frisch dargestellten 0.5 M-Lösung von Allylmagnesiumiodid in Diethylether versetzt. Es wird auf 22°C erwärmt und 2 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird der orangefarbene Rückstand in Pentan (30 mL) gelöst. Nach Filtration wird **4** aus Diethylether bei -30°C kristallisiert (Ausbeute 93%), $F_p = 58^\circ\text{C}$; ³¹P-NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 177.9$ (dt, $J = 12.9$ Hz und 14.1 Hz); ¹³C-NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 132.1$ (d, $J = 8.6$ Hz, = CH₂), 119.3 (d, $J = 13.6$ Hz, –CH₂), 82.6 (d, $J = 41.1$ Hz, P = C), 43.7 (d, $J = 37.9$ Hz, P-CH₂), 4.1 (s, SiCH₃), 3.8 (s, SiCH₃); MS (60 eV): m/z 388 (16%) [M^{+}], 373 (29) [M^{+} – CH₂], 347 (46) [M^{+} – C₃H₆], 315 (41) [M^{+} – SiMe₃], 259 (37) [M^{+} – SiMe₄ – C₃H₆], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

6 und **7**: Zu einer auf 75°C erwärmten Lösung von 0.80 g (3.7 mmol) **5** in 50 mL THF werden innerhalb von 4 h 1.15 g (3 mmol) **1**, gelöst in 90 mL Toluol, getropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h gerührt und anschließend das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt. Der dunkelbraune Rückstand wird in 40 mL Pentan aufgenommen und von unlöslichem abgetrennt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung (Florisil, 30×200 mm, Pentan, 10°C) liefert **6** in 39% Ausbeute. $-F_p = 104^\circ\text{C}$; ³¹P-NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 347.1$ (s); ¹³C-NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 221.1$ (s, CO), 219.0 (s, CO), 140.6 (d, $J = 50.1$ Hz, P = C), 81.6 (s, C₅H₅), 6.0 (d, $J = 1.8$ Hz, SiCH₃), 4.8 (d, $J = 3.5$ Hz, SiCH₃), 3.7 (d, $J = 8.6$ Hz, SiCH₃), 3.1 (d, $J = 5.1$ Hz, SiCH₃); MS (50 eV): m/z 496 (4%) [M^{+} – CO], 468 (69) [M^{+} – 2CO], 348 (12) [(Me₂Si)₂C = P = C(SiMe₃)₂], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente; IR (Pentan): $\bar{v}[\text{cm}^{-1}] = 2021$ w, 1938 vs (C = O).

Kristallisation der zweiten Fraktion bei -80°C liefert leuchtend orangefarbene Kristalle von **7** (Ausbeute in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer 34–72%). $-F_p = 99$ – 101°C ; ³¹P-NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = -83.5$ (s); ¹³C-NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 126.6$ (d, $J = 28.5$ Hz, P-C-COSi), 82.1 (d, $J = 52.9$ Hz, P-COSi), 71.9 (d, $J = 2.5$ Hz, C₅H₅), 2.6 (s, OSiCH₃), 1.8 (d, $J = 5.9$ Hz, SiCH₃); MS (50 eV): m/z 524 (100%) [M^{+}], 436 (8) [M^{+} – SiMe₄], 73 (36) [SiMe₃⁺].

Eingegangen am 25. Juli 1990 [Z 4091]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **94** (1982) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 80.
- [2] Übersichten: a) M. Regitz, O. J. Scherer (Hrsg.): *Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart 1990; b) R. Appel: *Bis(methylene)phosphoranes* in [2a], S. 367; c) H. Germa, J. Navech, *Phosphorus Sulfur* **26** (1986) 327.
- [3] E. Niecke, D. Gudat: *Bis(imino)phosphoranes* in [2a], S. 392.
- [4] a) W. Keim, R. Appel, A. Streck, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem.* **93** (1981) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 116; b) G. Fink, V. Möhring, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **25** (1986) 231.
- [5] C. F. Putnik, J. J. Welter, G. D. Stucky, M. J. D'Aniello, B. A. Sosinsky, J. F. Kirner, E. L. Mutterties, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4107.
- [6] Nebenprodukt der Reaktion (< 10%) ist der Dihydrophospholkomplex $\text{R}_2\text{CH} - \text{P} = \text{CR}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$; E. Niecke, H. J. Metternich, unveröffentlicht.
- [7] Bei allen Experimenten entsteht als Nebenprodukt $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, das säulenchromatographisch isoliert und IR-spektroskopisch sowie durch hochauflösende Massenspektrometrie identifiziert werden konnte.
- [8] Da **4** während der säulenchromatographischen Aufarbeitung nicht unzersetzt eluiert werden konnte, wurde diese Verbindung alternativ durch Reaktion von Allylmagnesiumiodid mit **1** dargestellt.
- [9] A. H. Cowley, A. R. Barron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1272.
- [10] Für eine erfolgreiche Synthese von **6** sind die Reaktionsbedingungen wie eine ausreichende Verdünnung von **1** in Toluol, die geeignete Tropfgeschwindigkeit und das Vorlegen des heißen Metallates entscheidend. Mit THF als Lösungsmittel werden als weitere unerwünschte Nebenprodukte $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{Cl}$ und unter Dimerisierung zweier Phosphoraneinheiten *Bis*[(*tris(trimethylsilyl)methylenyl*)*2,2-dimethyl-3,5-tris(trimethylsilyl)-4-phospho-2-sila-3-pentenyl*]phosphoran [11] erhalten.
- [11] R. Appel, E. Gaitzsch, K.-H. Dunker, F. Knoch, *Chem. Ber.* **119** (1986) 535.
- [12] R. Appel, K. H. Dunker, E. Gaitzsch, T. Gaitzsch, *Z. Chem.* **24** (1984) 384.
- [13] E. Niecke, H. Brombach, M. Nieger, *Organometallics*, im Druck.
- [14] K. Karaghiosoff in [2a], S. 463.
- [15] F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **139** (1977) 77–87.
- [16] Die vorläufigen Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von **8** bestätigen ebenfalls den angeführten Strukturvorschlag.
- [17] H. J. Metternich, E. Niecke, J. F. Nixon, P. B. Hitchcock, unveröffentlicht.