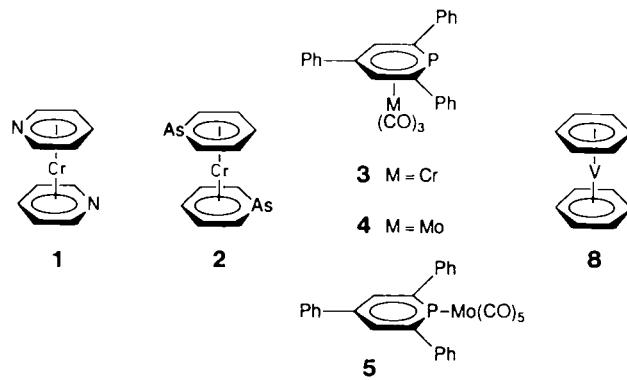


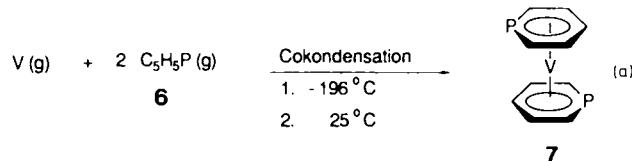
[4] Röntgenstrukturanalyse: Diffraktometer Nicolet R3m/V, $T = 200$ K, $\lambda(\text{MoK}_\alpha)$ Graphitmonochromator, ω -Scan, $3^\circ < 2\theta < 54^\circ$, direkte Methoden (SHELXTL-PLUS), 7662 Reflexe, davon 6662 unabhängige und 4759 mit $F > 6\sigma(F)$. Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. SH₂-Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthese ermittelt und bei der Verfeinerung festgehalten. 401 verfeinerte Parameter, $R = 0.065$, $R_w = 0.056$, P_2 , $a = 1124.7(9)$, $b = 1378.5(14)$, $c = 2274.0(16)$ pm, $\beta = 97.06$ (6), $V = 3499(5) \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{her}} = 1.48$ g cm⁻³, $Z = 4$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320193, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: S5-H5a 119, S5-H5b 121, Ru1-S1 239.7(5), Ru1-S2 236.1(5), Ru1-S3 229.3(5), Ru1-S4 239.3(5), Ru1-S5 239.9(5), Ru1-P1 232.4(5), H5a-S4a 258, H5b-O1 216, Ru1-S5-H5a 102, Ru1-S5-H5b 121, H5a-S5-H5b 77, S1-Ru1-S5 87.4(1), S2-Ru1-S5 87.9(1), S3-Ru1-S5 174.1(1), S4-Ru1-S5 97.6(1), S5-Ru1-P1 88.9(1), Ru1-S4-H5a 129, S5-H5a-S4a 153, S5-H5b-O1 159.

- [5] D. Sellmann, I. Barth, *Inorg. Chim. Acta* 164 (1989) 171.
 [6] Vgl.: D. Sellmann, I. Barth, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 1822, zit. Lit.
 [7] S. Singh, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 1074.
 [8] R. R. Shagidullin, I. P. Lipatova, L. I. Vachugova, R. A. Cherkasov, F. Kh. Khairutdinova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1972, 847.
 [9] a) B. Krebs, *Angew. Chem.* 95 (1983) 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 113; b) B. Krebs, G. Henkel, *Z. Kristallogr.* 179 (1987) 373.
 [10] H. C. Allen, Jr., L. R. Blaine, E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 35.
 [11] R. D. Amos, *Chem. Phys.* 104 (1986) 145.
 [12] Das zur Synthese von [Ru(SD₂)(PPh₃)(S₄')] benötigte D₂S wurde aus Na₂S und D₂SO₄ (50% in D₂O) entwickelt, in ein auf -78 °C gekühltes Schlenkrohr einkondensiert und über Molekularsieb (4 Å) getrocknet.
 [13] A. Nakamura, N. Ueyama in L. Que (Hrsg.): *Metal Clusters in Proteins*, Am. Chem. Soc., Columbus, OH, USA 1988, Kap. 14.



gangsmetall-Komplexe vorgenommen und berichten hier über den ersten Komplex dieser Reihe^[5]. Um eine etwaige konformative Bevorzugung ungestört durch sterische Effekte studieren zu können, haben wir unsubstituiertes Phosphabenzol **6** als Liganden gewählt^[6].

Metallatom-Liganden-Cokondensation liefert Bis(η⁶-phosphabenzol)-vanadium **7** in Form rotbrauner, sublimierbarer Kristalle, deren Luftröhrlichkeit verglichen mit der des freien Liganden **6**, deutlich vermindert ist [Gl. (a)]. Für die Festigkeit der Metall-Ligand-Bindung in **7** spricht die beachtliche thermische Stabilität (Fp = 201 °C) und das Auftreten des Molekülions **7**⁺ im Massenspektrum als Basispeak. Anaerob bereitete Lösungen von **7** in aromatischen



Bis(η⁶-phosphabenzol)vanadium: Synthese, Redoxeigenschaften, Struktur und konformative Beweglichkeit **

Von Christoph Elschenbroich*, Mathias Nowotny, Bernhard Metz, Werner Massa und Jens Graulich

Professor Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die von Ashe III erschlossene Verbindungsklasse der unsubstituierten, Pyridin-analogen Heteroarene Phospha-, Ars-, Stiba- und Bismabenzol^[2] bieten dem Koordinationschemiker ein reiches Betätigungsgebiet. Die Heterocyclen C₅H₅E (E = Element der Gruppe 15) sind ambident, da sie prinzipiell über das einsame σ -Elektronenpaar an E (η¹) und/oder über das π -Elektronensextett (η⁶) an Metalle gebunden werden können. Im Falle des Pyridinliganden dominiert eindeutig die σ -Koordination, denn Bis(η⁶-pyridin)chrom **1** läßt sich nur erhalten, wenn das N-Atom während des Komplexbildungsschrittes intermediär durch benachbarte Trimethylsilylgruppen sterisch blockiert wird^[11]. Bei der Synthese des Bis(η⁶-arsabenzol)chroms **2** ist diese Abschirmung unnötig^[3]. Die η⁶-Koordination des Phosphabenzols – allerdings nur in ringsubstituierter Form – ist durch einige ternäre Komplexe dokumentiert^[4] (erstes Beispiel: Tricarbonyl(2,4,6-triphenyl-η⁶-phosphabenzol)chrom **3**^[4a]).

Die Bereitschaft des Phosphabenzols zur η⁶-Koordination zeigt sich u. a. darin, daß der η¹-Komplex **5** sich thermisch nahezu quantitativ in den η⁶-Komplex **4** umlagert^[4b]. Wir haben uns daher die Synthese binärer Phosphabenzol-Über-

Solventien sind bei Luftzutritt mehrere Stunden unzersetzt haltbar, während sowohl Bis(η⁶-benzol)vanadium **8** als auch freies Phosphabenzol **6** augenblicklich oxidiert werden. Diese Beobachtung ist in Einklang mit den cyclovoltammetrisch bestimmten Redoxpotentialen (Abb. 1, Tabelle 1), die die anodischen Verschiebungen von $\Delta E_{1/2}$ (7°/7, 8°/8) = + 0.72 V und $\Delta E_{1/2}$ (7/7⁺, 8/8⁺) = + 0.53 V zeigen^[8]. Daß sich die Verschiebungen für Reduktion und Oxidation des

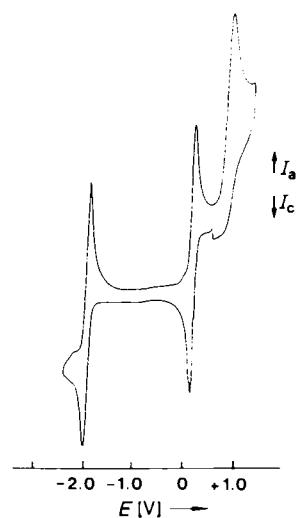


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von **7** in DME (nBu₄NClO₄) (0.1 M), Glaskohlenstoff-Elektrode, $T = -48$ °C, $v = 50$ mV s⁻¹.

[*] Prof. Dr. C. Elschenbroich, Dipl.-Chem. M. Nowotny, Dipl.-Chem. B. Metz, Prof. Dr. W. Massa, Dipl.-Chem. J. Graulich, Fachbereich Chemie der Universität Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

[**] Metall-π-Komplex von Heteroarenen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der NATO Scientific Affairs Division gefördert. 2. Mitteilung: [1].

Tabelle 1. Cyclovoltammetrische Daten für **6–8**.

| $E_{1/2}(M^\ominus/M)$ [V] [b] | ΔE_p [mV] [b, i] | r [c] | $E_{1/2}(M/M^\oplus)$ [V] | ΔE_p [mV] [b] | r [c] | $E_{pa}(M^\oplus/M^{2\oplus})$ [V] [c] |
|--------------------------------|--------------------------|---------|---------------------------|-----------------------|---------|--|
| 6[a] | -2.27[f] | 100 | 0.56 | -1.05[d] | | -0.14[d] |
| 7[a] | -1.99[j] | 80 | 1.10 | 0.18[h] | 44 | 1.00 |
| 8[a] | -2.71[g] | 74 | 0.93 | -0.35[h] | 66 | 1.00 |

[a] In DME/(*n*-Bu)₄ClO₄ (0.1 M) an Glaskohlenstoff gegen gesättigte Kalomelektrode, $v = 50$ mVs⁻¹, Daten für **8** aus [8]; [b] $E_{1/2} = (E_{pa} - E_{pc})/2$, $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$; [c] $r = I_{pa}/I_{pc}$; [d] irreversible Oxidation eines Folgeproduktes der teilweise reversiblen Reduktion (ECE-Mechanismus); [e] irreversible Oxidation; [f] chemisch nur teilweise reversible Reduktion; [g] reversibel bei $-48 < T < +25$ °C; [h] reversibel bei $T = -48$ °C, irreversibel bei $T = 25$ °C; [i] Erwartungswert: $\Delta E_p = 2.2 RT/nF = 42$ mV; [j] quasireversibel.

Paares **7, 8** im Gegensatz zum Paar **7, 6** betragsmäßig stark ähneln, folgt aus der Elektronenstruktur der Bis(aren)vanadium-Komplexe ($\dots e_2^4 a_1^1$), nach der an Reduktion und Oxidation von **7** und **8** jeweils dasselbe Redoxorbital a_{1g} beteiligt ist.

Wesentlich stärker als im komplexgebundenen Aren prägt das P-Atom die Elektronenaffinität des freien Arens. Dies äußert sich in den Redoxpotentialen [$E_{1/2}(C_6H_6^\ominus/C_6H_6) = -3.42$ [9], $E_{1/2}(C_5H_5P^\ominus/C_5H_5P = -2.27$; $\Delta E_{1/2} = +1.15$ V] sowie im Befund der Elektronentransmissions-Spektroskopie (ETS), daß die Anion-Zustände für Phospha-, Arsabenzol und Stibabenzol in der Gasphase bindend sind [10]. Der Ersatz einer CH-Gruppe durch E (E = P, As, Sb, Bi) modifiziert die Elektronenstruktur des Benzols durch die veränderte Elektronegativität und durch die Verringerung des Resonanzintegrals β_{CE} infolge der zunehmenden Bindungslänge. Abbildung 2 zeigt am Paar Benzol/Phosphabenzol qualitativ die Veränderungen der π -Orbitalenergien, wobei Schritt 1 die Aufhebung der Entartungen von e_{1g} und e_{2u}^* und Schritt 2 die Absenkung der Energien der π -MO durch die induktive Störung des p_z -Orbitals am Phosphoratom skizziert [11]. In

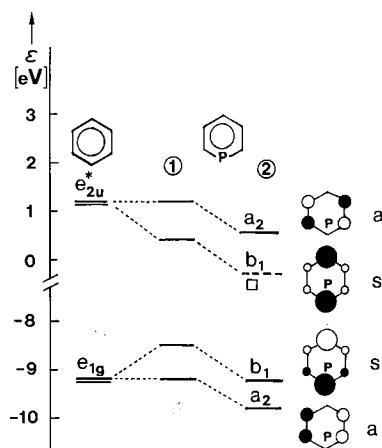


Abb. 2. Korrelationsdiagramm der Grenzorbitale für Benzol und Phosphabenzol, modifiziert nach [10]. ① Aufhebung der Entartung als Folge des Ganges der Resonanzintegrale, $\beta_{cc} > \beta_{cp}$. ② Energetische Absenkung unter der Wirkung zunehmender effektiver β -Orbitalelektronegativität $\chi_c^e < \chi_p^e$ [11]. Die energetischen Lagen entstammen PES[18]- und ETS[20]-Messungen. □ Lage ETS-unzugänglich, da Anionzustand bindend.

Hinblick auf die Koordinationseigenschaften bedeutet dies, daß Phosphabenzol (relativ zu Benzol) ein Ligand vergleichbarer π -Donor- aber höherer π -Acceptorstärke ist. Somit sollte das zentrale Vanadium in **7** eine positivere Partialladung tragen als in **8**, und die anodischen Verschiebungen $\Delta E_{1/2}$ (**7**⁰/**7**, **8**⁰/**8**) bzw. $\Delta E_{1/2}$ (**7**/**7**⁰, **8**/**8**⁰) werden plausibel [12].

Zunächst überraschend ist hingegen der EPR-spektroskopische Befund: die Hyperfein-Kopplungskonstanten **a**, A_z und $A_{x,y}$ (⁵¹V) in **7** sind größer und die Kopplungen **a** (¹H)

kleiner als die entsprechenden Werte **a**, A_{\parallel} und A_{\perp} in **8**, obwohl **7** Liganden mit stärkeren Acceptor-eigenschaften enthält (Abb. 3 und Tabelle 2). Dies ist jedoch nur ein schein-

Tabelle 2. EPR-spektroskopische Daten von **7**.

| T [K] | $\langle g \rangle$ | g_s [a] | g_z [b] | ^(⁵¹V) | | | ^(¹H) | | |
|---------|---------------------|-----------|-----------|-----------------------------|-----------|-------|----------------------------|---------|-----------|
| | | | | a [c] | A_x [a] | A_y | A_z [b] | a [c] | $A_{x,y}$ |
| 7[d] | 300 | 1.9874 | | | | | 7.03 | | |
| | 120 | 1.9745 | 1.9840 | 2.002 | | 10.66 | 8.77 | 1.66 | 0.35 |
| 7[e] | 300 | 1.9801 | 1.9801 | 2.002 | | 9.39 | 9.39 | 23.0 | 3.75 3.0 |
| | 38 | 1.9764 | 1.9844 | 2.002 | | 10.55 | 8.78 | 1.76 | |

[a] x,y-Zuordnung unbestimmt; [b] berechnet gemäß $g_z = 3g_s - (g_x + g_y)$ bzw. $A_z = 3a - (A_x + A_y)$; [c] vergleiche **8**: $a^{(51)V} = 6.35$ mT; $A_x^{(51)V} = 9.2$ mT; $A_y^{(51)V} = 0.65$ mT; $a^{(1)H} = 0.40$ mT; [d] in flüssigem bzw. starrem DME, Kopplungskonstanten in mT; [e] in [2.2]Paracyclophan als Mischkristallpulver, Kopplungskonstanten in mT.

barer Widerspruch, da das SOMO in **7** und **8** kaum Ligandanteile besitzt. Vielmehr führt der in **7** erhöhte δ^\oplus -Charakter des zentralen Metallatoms zu einer Kontraktion des $V(3d_{z^2})$ -Orbitals, einer schwächeren Überlappung $V(3d_{z^2})$ -Ligand(a_{1g}, σ), einer effektiveren Spinpolarisation ($3d_{z^2})^2/(ns)^2$ innerer Schalen [13] und somit zu einer gesteigerten Fermi-Kontakt-Wechselwirkung mit dem Zentralmetallkern. Das EPR-Spektrum von **7** in glasartig erstarrter Phase hat einen

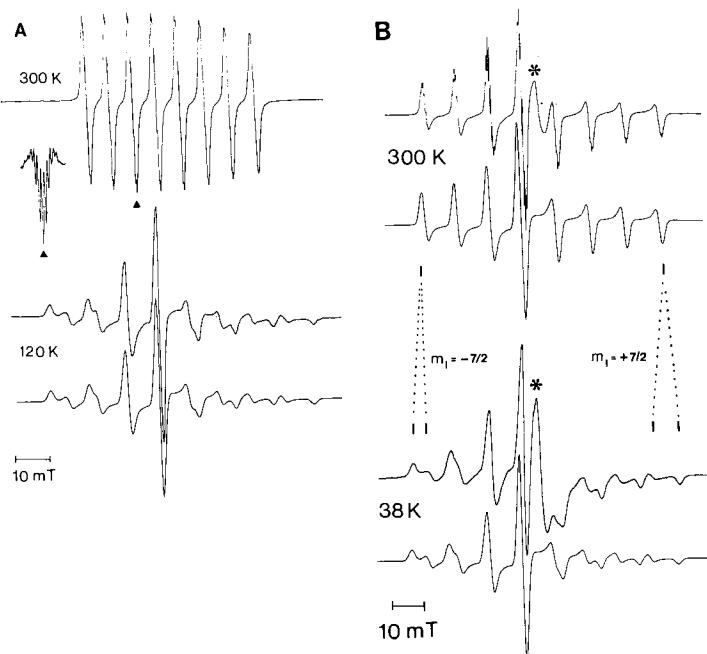


Abb. 3. EPR-Spektren von **7**, X-Band, bei verschiedenen Temperaturen; untere Spektren sind simuliert [17]. Links **A**: In DME, flüssig bzw. glasartig erstarrt; rechts **B**: Als Mischkristallpulver ($\approx 1\%$ **7** in [2.2]Paracyclophan **9**). *Austauschverschmälertes Signal von Mikrokristallalliten aus reinem **7**.

orthorhombischen *g*-Tensor (Abb. 3). Die Auflösung von *g*_x und *g*_y (z-Achse = Sandwichachse) zeigt, daß die Frequenz der Ringrotation in starrer Phase bei 120 K sicher kleiner als $5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ist (entsprechend $\Delta g_{x,y}$ in Frequenzeinheiten). Somit könnte das EPR-Signal durch Überlagerung der Spektren zweier unterschiedlicher rotamerer Formen von 7 mit jeweils achsialem *g*-Tensor oder durch das Vorliegen eines einzigen Rotameren 7 mit nicht-achsialem *g*-Tensor verursacht sein^[14]. In beiden Fällen sollte die Anregung der Ringrotation zur Aufhebung der Inäquivalenzen in der x,y-Ebene führen. Als Matrix, die eine Temperaturvariation in weitem Bereich ermöglicht, haben wir hierzu das mit 7 strukturell verwandte [2.2]Paracyclophan 9 gewählt^[15]. In der Tat liefern EPR-Pulverspektren an Mischkristallen (ca. 1% 7 in 9) bei 120 K orthorhombische und bei 293 K tetragonale *g*- und ⁵¹V-Hyperfeintensoren (Abb. 3). Hierbei erfolgt Kooaleszenz ($A_x, A_y \rightarrow A_z$)^[16] für die Tieffeldkomponenten ($m_l = -7/2$) bei $T_c \sim 170$ K und für die Hochfeldkomponenten ($m_l = +7/2$) bei $T_c \sim 220$ K. Damit ist die Rotationsbarriere im Heteroarenkomplex 7 vergleichbar mit der im Homoarenkomplex 8^[15] und im wesentlichen durch Packungskräfte bedingt. Dieser Schluß wird auch dadurch nahegelegt, daß ein völliges Erliegen der Ringrotation im Substitutionsmischkristall bei wesentlich tieferer Temperatur erfolgt als in glasartig erstarrter Phase (Abb. 3). Die (vergleichen mit 7) größeren Moleküldimensionen des Wirtes 9^[16] bedingen nämlich, daß der Gast 7 im Gitter von 9 relativ geringe Behinderung der inneren Rotation erfährt.

Um zu klären, ob im Einkristall von 7 eine bestimmte Konformation bevorzugt wird, haben wir eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt^[18]. Sie ergab eine sehr ähnliche Elementarzelle und denselben Raumgruppentyp $P2_1/n$ analog den früher von uns kristallographisch untersuchten Chromkomplexen Bis(η^6 -pyridin)chrom 1^[1] und Bis(η^6 -ar-

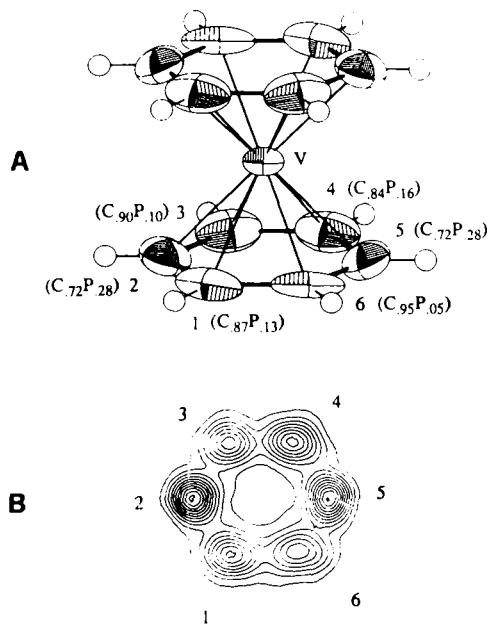


Abb. 4. A: ORTEP-Zeichnung eines Moleküls von 7 im Kristall mit Angabe der C:P-Besetzung. Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Wichtige Bindungsängen [pm] und -winkel [°] (wegen der Fehlordnung sind die wahrscheinlichen Fehler wesentlich höher anzusetzen als aus den Standardabweichungen abzuleiten): (C,P)1-(C,P)2 158.3(5), (C,P)1-C6 158.1(6), (C,P)2-C3 154.5(5), C3-(C,P)4 159.1(6), (C,P)4-(C,P)5 154.7(5), (C,P)5-C6 147.8(5), Mittel: 155.4 pm; Ringwinkel an (C,P)1 121.7(3), (C,P)2 112.8(3), C3 124.9(3), (C,P)4 119.4(3), (C,P)5 117.6(3), C6 123.6(3), V-(C,P)1 225.1(4), V-(C,P)2 231.7(3), V-C3 222.9(4), V-(C,P)4 227.1(3), V-(C,P)5 232.0(3), V-C6 225.5(4) pm, Mittel V-(C,P) 227.4 pm. B: Beobachtete Elektronendichten (F_F -Fourier-Schnitt) in der „besten“ Ringebene von 7. Intervalle der Konturlinien 0.5. Beginn bei 0.5 e/Å³.

sabenzol)chrom 2^[13]. Erwartungsgemäß zeigt 7 (wie 1 und 2) ebenfalls Fehlordnung des Heteroatoms im Ring (Abb. 4), jedoch unterscheiden sich alle drei Fehlordnungsmodelle deutlich^[19]. Hierbei ist bemerkenswert, daß die einzige Interpretationsmöglichkeit, die für die drei Verbindungen 1, 2 und 7 gemeinsam gilt, die einer Orientierungsfehlordnung der antiperiplanaren Konformation ist^[19].

Ein eingegangen am 10. Dezember 1990 [Z. 4314]

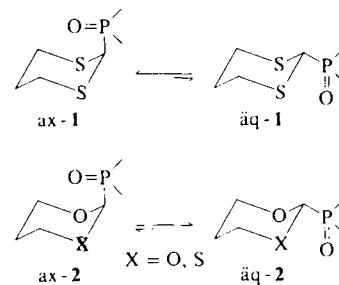
CAS-Registry-Nummern:

7. 132749-46-7; 8. 12129-72-5; V. 7440-62-2; C₅H₈P. 289-68-9.

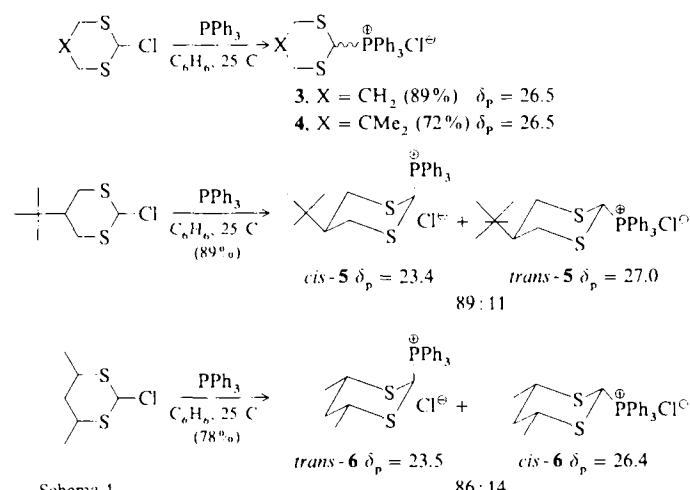
- [1] C. Elschenbroich, J. Koch, J. Kroker, M. Wünsch, W. Massa, G. Baum, G. Stork, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1983.
- [2] a) A. J. Ashe III, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 153; b) A. J. Ashe III, *Top. Curr. Chem.* 105 (1982) 125.
- [3] C. Elschenbroich, J. Kroker, W. Massa, M. Wünsch, A. J. Ashe III, *Angew. Chem. 98* (1986) 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 571.
- [4] a) J. Deberitz, H. Nöth, *Chem. Ber.* 103 (1970) 2541; H. Vahrenkamp, H. Nöth, *Chem. Ber.* 105 (1972) 1148; b) J. Deberitz, H. Nöth, *Chem. Ber.* 106 (1973) 2222; c) K. C. Nainan, C. T. Sears, *J. Organomet. Chem.* 148 (1978) C31; d) F. Nief, C. Charron, F. Mathey, M. Simalty, *J. Organomet. Chem.* 187 (1980) 277; e) J. Fischer, A. de Cian, F. Nief, *Acta Crystallogr. Sect. B* 37 (1981) 1067; f) K. Dimroth, H. Kaletsch, *Organomet. Chem.* 247 (1983) 271.
- [5] Bis(2,4,6-*tert*-butyl- η^6 -phosphabenzol)chrom wurde bereits 1984 hergestellt und durch ¹H-, ³¹P-NMR-Spektroskopie und durch Cyclovoltammetrie charakterisiert: E. Bilger, *Dissertation*, Marburg 1984; C. Elschenbroich, E. Bilger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] Arbeitsvorschrift: In einem Cokondensationsreaktor mit elektronenstrahlbeheizter Metalldampfquelle [7a] wurde die auf ~ 196 °C gekühlte Wand zunächst mit 40 mL Methylcyclohexan beschichtet. Anschließend wurden bei 5×10^{-6} mbar und einer Elektronenstrahlleistung von 490 W binnen 2 h 0.66 g (12.9 mmol) Vanadium und 2.3 g (23.9 mmol) Phosphabenzol [7b] aufkondensiert. Nach Druckausgleich (N₂) und Aufwärmung auf 25 °C wurde das dunkelbraune Cokondensat über eine G4-Fritte filtriert und zur Trockne eingeeignet. Zur Abtrennung von kolloidalem Metall wurde mit Methylcyclohexan extrahiert, zur Trockne eingeeignet und in 5 mL Toluol aufgenommen. Nach Überschichten mit 5 mL Hexan kristallisierten bei $+4$ °C 26 mg (0.11 mmol, ca. 1%) 7 in Form dunkelbrauner Rhomben (Fp = 201 °C). UV/VIS (Methylcyclohexan): λ_{max} [nm] (ε): 311 (7150), 333 (8300), 447 (975), 675 (75); MS (EI, 70 eV): *m/z* 243 (M^+ , 100%), 147 ($M^+ - C_5H_8P$, 90.5), 51 (V^+ , 91.3).
- [7] a) F. G. N. Cloke, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 1938; b) A. J. Ashe III, *J. Chem. Soc.* 93 (1971) 3293; A. J. Ashe III, University of Michigan, Ann Arbor, USA, persönliche Mitteilung.
- [8] Bezuglich der Redoxpotentiale von $(C_6H_6)_2M$ und $(C_6H_5)(C_6H_4)M$ (M = V, Cr) vergleiche C. Elschenbroich, E. Bilger, B. Metz, *Organometallics*, im Druck.
- [9] J. Mortensen, J. Heinze, *Angew. Chem.* 96 (1984) 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 84.
- [10] P. D. Burrow, A. J. Ashe III, D. J. Bellville, K. D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 425.
- [11] Anstelle der Pauling-Elektronegativitäts-Werte sind in derartigen Betrachtungen effektive π -Orbital-Elektronegativitäten χ_{π}^* zu verwenden. Die χ_{π}^* Werte für P, As, Sb sind höher als für C, vergleiche J. Waluk, H.-P. Klein, A. J. Ashe III, J. Michl, *Organometallics* 8 (1989) 2804.
- [12] Man beachte, daß das Redoxorbital a_{1g} für 7 und 8 gemäß EPR-Spektroskopie fast ausschließlich Metall 3d_z-Charakter besitzt. Auf analoge Weise erklären sich die anodischen Verschiebungen $\Delta E_{1/2}$ für unsymmetrische Sandwichkomplexe $(C_6H_5)(C_6H_4)M$ relativ zu den symmetrischen Formen $(C_6H_6)_2M$ [8].
- [13] B. A. Goodman, J. B. Raynor, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 13 (1970) 136.
- [14] Zur Entscheidung zwischen diesen Varianten sind zusätzliche Messungen mittels Mehrfachresonanzmethoden (TRIPLE, ENDOR-induzierte EPR) erforderlich: C. Elschenbroich et al., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] a) A. Schweiger, R. Wolf, H. H. Günthard, J. H. Ammeter, E. Deiss, *Chem. Phys. Lett.* 71 (1980) 117; b) R. Wolf, A. Schweiger, H. H. Günthard, *Mol. Phys.* 53 (1984) 585.
- [16] H. Hope, J. Bernstein, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 1733.
- [17] Programm POWDER, C. Daul, C. W. Schläpfer, B. Mohos, J. Ammeter, E. Gamp, *Comput. Phys. Commun.* 91 (1981) 385.
- [18] Kristallstrukturbestimmung von 7: Ein schwarzbrauner metallisch glänzender Kristall (ca. $0.2 \times 0.2 \times 0.1$ mm) wurde nach orientierenden Film-aufnahmen auf einem CAD4-Diffraktometer, Enraf-Nonius, Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator bei ~ -80 °C vermessen. Die monokline Elementarzelle ($a = 651.2(1)$, $b = 782.2(1)$, $c = 977.6(2)$ pm, $\beta = 97.13(1)$) wurde auf der Basis von 25 Reflexen mit $\theta > 12^\circ$ bestimmt.

Raumgruppe $P2_1, n, Z = 2$. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Fouriersynthesen gelöst und aufgrund unterschiedlicher Elektronendichten auf den sechs Ringatom-Positionen mit einem Fehlordnungsmo dell beschrieben und verfeinert (auf allen sechs Plätzen verschiedene gemischte P-C-Besetzung). Die relativen Besetzungsverhältnisse wurden aus den Maxima einer Fouriersynthese berechnet, der P-Anteil des niedrigsten Maximums solange iterativ variiert, bis bei der Verfeinerung ein mit den anderen Lagen vergleichbarer äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor resultierte. Für jede Ringposition wurde in dem so gewonnenen Fehlordnungsmo dell das C:P-Verhältnis festgehalten, mit den Atomlagen ein anisotroper Auslenkungsfaktor verfeinert und entsprechend dem C-Anteil ein H-Atom auf berechneter Lage „reitend“ mit gemeinsamen isotropem Auslenkungsfaktor ($\delta = 0.09 \text{ \AA}^2$) mitgeführt. Die Verfeinerung konvergierte gut und führte zu (angesichts der Lagefehlordnung) vernünftigen Auslenkungsfaktoren. Bei Verwendung von Gewichten $w = 1/\sigma^2 (F_0)$ und Anbringen einer Extinktionskorrektur: $R = 0.054$, $R_w = 0.037$ für 920 beobachtete Reflexe mit $F_0 > 4\sigma$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55147, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

- [19] Während in 1 das N-Atom je zur Hälfte die 1,3-Positionen und in 2 As die 1,4-Positionen belegt, zeigt die Elektronendichteverteilung im Ring von 7 (Abb. 4), daß das P-Atom wie im As-Analogon des Chroms bevorzugt auf den 1,4-Positionen lokalisiert ist, daß aber unterschiedliche niedrigere P-Anteile auch auf allen anderen Ringpositionen zu finden sind. Die Ringstruktur zeigt (wegen Überlagerung mehrerer Orientierungen eines verzerrten Sechsringes, Streuung der Bindungslängen von 148 bis 159 pm, wobei der Mittelwert (155.4 pm) deutlich über dem Mittel der Bindungslängen im freien Phosphabenzol (150.7 pm) [2] liegt. Dies ist verständlich, da bei der Überlagerung von C- und P-Atomen sich P wegen seiner höheren Elektronenzahl stärker als es seinem prozentualen Anteil entspricht „durchsetzt“. Die Abweichungen von einer „besten Ebene“ durch die sechs Ringatomlagen von 7 liegen unter 0.3 pm und zeigen damit Planarität an. Das V-Atom liegt 166(1) pm über der Ringebene, sein Abstand zu den Ringatomen liegt im Mittel bei 227.4 pm. Der zweite Ring wird durch das im V-Atom liegende Symmetriezentrum erzeugt, liegt also parallel und ekliptisch. Da im Ring sich paarweise gegenüberliegende Lagen etwa gleich stark mit P besetzt sind, ist das Fehlordnungsmo dell sowohl mit der Annahme mit unterschiedlichen Gewichten verschiedenen orientierter Moleküle mit antiperiplanarer wie mit synperiplanarer Konformation vereinbar. Alleinigem Vorliegen von synclinaler Konformation widerspricht die unterschiedlich starke Besetzung der „meta“-Positionen, eine Beimischung ist jedoch nicht auszuschließen.
- [20] C. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A. J. Ashe III, D. T. Clark, U. T. Cobley, D. Kilcast, I. Sanlan, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1973) 928.



Da der anomere Effekt oft auf elektrostatische Wechselwirkungen zurückgeführt wird (Dipol-Dipol-Wechselwirkungen)^[17], untersuchten wir die Konformation von 1,3-Dithianen, die an C-2 Triphenylphosphonio-substituiert sind. Konformationsstudien an Verbindungen dieses Typs sind auch im Hinblick auf den umgekehrten anomeren Effekt bei Ammonio-substituierten sechsgliedrigen Heterocyclen interessant^[8]. Aus diesem Grunde synthetisierten wir die konformationslabilen 2-Triphenylphosphonio-1,3-dithiane **3** und **4** sowie die beiden Diastereomerenpaare der 2-Triphenylphosphonio-1,3-dithiane **5** und **6** aus den entsprechenden 2-Chlor-1,3-dithianen und Triphenylphosphan (Schema 1).



Schema 1.

Aus dem Gemisch der beiden diastereomeren Dithiane *cis*- und *trans*-**5** konnte das Hauptdiastereomer durch sorgfältige Kristallisation aus Dimethylformamid/Ether rein isoliert werden^[19]. Nach einer Röntgenstrukturanalyse^[10] (Abb. 1)

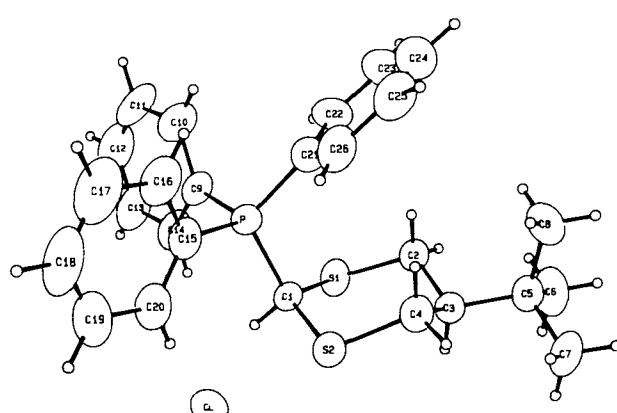


Abb. 1. Struktur von *cis*-**5** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1-C1 1.798(4), S2-C1 1.807(4), C1-P 1.817(4); S1-C1-S2 115.9(2), S1-C1-P 111.4(2), S2-C1-P 114.0(3).

Vorzugskonformation von 2-Triphenylphosphonio-1,3-dithianen: Konkurrenz zwischen sterischen und anomeren Effekten

Von Marian Mikolajczyk*, Piotr Graczyk,
Michał W. Wieczorek und Grzegorz Bujacz

Professor Rolf Appel zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Konformation von 1,3-Diheterocyclohexanen, die am anomeren Kohlenstoffatom mit einer Phosphoryl- oder einer verwandten Gruppe substituiert sind, sowie der Ursprung des anomeren Effektes in diesen Systemen waren in den letzten Jahren Gegenstand von Untersuchungen^[1, 2]. Die vielleicht interessanteste neuere Beobachtung ist die, daß in 2-Phosphoryl-1,3-dithianen **1** die Phosphorylgruppe bevorzugt in der axialen Position vorliegt, in 1,3-Dioxanen^[3, 4] und 1,3-Oxathianen **2**^[4, 5] hingegen bevorzugt in äquatorialer Position. Juaristi et al.^[6] schätzten die Größenordnung des anomeren Effektes in **2** zu nahezu 3 kcal mol⁻¹.

[*] Prof. Dr. M. Mikolajczyk, P. Graczyk
Zentrum für molekulare und makromolekulare Studien
Polnische Akademie der Wissenschaften
PL-90-363 Łódź, Sienkiewicza 112 (Polen)

Dr. M. W. Wieczorek, G. Bujacz
Institut für Technische Biochemie der Technischen Universität Łódź (Polen)