

Synthese und Struktur der gelben und grünen Formen von $[\text{Nb}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{PMe}_3)_3]$ sowie der orangen und grünen Formen von $[\text{Nb}(\text{S})\text{Cl}_3(\text{PMe}_3)_3]$ – Beispiele für perfekte Bindungslängenisomerie**

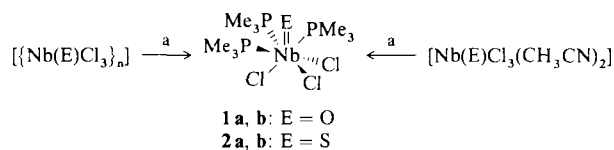
Von Alan Bashall, Vernon C. Gibson*, Terence P. Kee, Mary McPartlin*, Oliver B. Robinson und Alan Shaw

Wir berichten über die Synthese zweier Paare von isomeren Komplexen mit siebenfach koordiniertem Niob, über gelbes und grünes $[\text{Nb}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{PMe}_3)_3]$ **1** sowie oranges und grünes $[\text{Nb}(\text{S})\text{Cl}_3(\text{PMe}_3)_3]$ **2**. Diese Oxo- und Thiokomplexe sind jeweils perfekte Bindungslängenisomere, wobei bislang über diese Art von Isomerie bei Thiometallkomplexen noch nicht berichtet wurde. Die vollständige Röntgenstrukturanalyse dieser beiden Isomerenpaare und auch die Stabilität der Thiokomplexe in Lösung (IR-Spektroskopie) liefern den bisher besten Beweis für die Existenz von Bindungslängenisomeren. Alle vier Komplexe sind isostrukturell und isomorph und haben die Koordinationsgeometrie eines verzerrten Oktaeders mit aufgesetzter Kappe; sie unterscheiden sich hauptsächlich in der Länge der Metall-Ligand-Bindungen sowie in der Lage der Nb=O- oder Nb=S-Streckschwingungen.

Erste experimentelle Hinweise auf das Phänomen der Bindungslängenisomerie lieferten eine Reihe grüner und blauer oktaedrischer Oxomolybdänkomplexe, die vor ca. 20 Jahren synthetisiert worden sind und die man ursprünglich für geometrische Isomere hielt^[1]. Die einzigen geeigneten Kristalle für Röntgenstrukturanalysen konnten von blauem $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ und grünem $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_3]$ erhalten werden. Beide hatten dieselbe *cis-mer*-Koordinationsgeometrie, die einzigen Unterschiede in den Gesamtstrukturen waren die relativen Orientierungen der Organophosphangruppen und die unerwartet verschiedenen langen Mo=O-Bindungen, die für den stabileren blauen Komplex sehr viel kürzer waren $[1.676(7) \text{ \AA}]^{[2]}$ als für den instabileren grünen $[1.803(11) \text{ \AA}]^{[3]}$. Man folgerte, daß die blaue Form des Komplexes $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ $\tilde{\nu}(\text{Mo}=\text{O}) = 954 \text{ cm}^{-1}$ und die grüne $\tilde{\nu}(\text{Mo}=\text{O}) = 943 \text{ cm}^{-1}$ die ersten Beispiele eines neuen Typs von Isomerie seien, die man damals als Deformationsisomerie bezeichnete^[4].

Verbindungen, die eindeutig Beispiele für diese Isomerieform sind, waren trotz großem Interesse extrem schwer abzusichern^[5]. Bislang gab es nur ein einziges, vollständig charakterisiertes, perfekt isomeres, isostrukturelles und isomorphes Paar: das blaue und grüne Isomer des kationischen Komplexes $[\text{LW}(\text{O})\text{Cl}_2]^\oplus$ ($\text{L} = \text{N}, \text{N}', \text{N}''$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan). Trotz relativ großer Ungenauigkeiten bei den Parametern aufgrund der Fehlordnung des PF_6^- -Gegenions wurden signifikante Unterschiede bei den W=O-Bindungslängen $[1.719(18) \text{ bzw. } 1.893(20) \text{ \AA}]$ festgestellt^[6]. Kürzlich wurde dieses Phänomen für Übergangsmetallkomplexe theoretisch untersucht und aufs neue als Bindungslängenisomerie klassifiziert^[7], ein Begriff, der ursprünglich für hypothetische organische Verbindungen, bei denen für eine Streckschwingung Doppeleniegeinima resultieren, vorgeschlagen worden war^[8].

Unsere Untersuchungen zeigen, daß durch Reaktion von Trimethylphosphan mit basefreiem $[\{\text{Nb}(\text{E})\text{Cl}_3\}_n]$ oder mit den Acetonitriladdukten $[\text{Nb}(\text{E})\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$) Mischungen aus zwei Isomeren der Verbindungen **1** und **2**



Schema 1. **a:** + 3 PMe_3 , in CH_2Cl_2 . **a, b** stehen für die Bindungsisomere, wobei **a** die Isomere mit dem kürzeren, **b** diejenigen mit dem längeren Nb-E-Abstand kennzeichnet. Näheres zum Kristallisationsverfahren siehe Text, zum Verhältnis der Reaktionsprodukte und den Reaktionszeiten siehe Tabelle 1.

gebildet werden (Schema 1). Das Stoffmengenverhältnis der Isomere im Rohprodukt hängt davon ab, welches der beiden Ausgangsmaterialien eingesetzt wurde sowie von der Reaktionszeit (ungefähre Mengenverhältnisse wurden IR-spektroskopisch für die angegebenen Reaktionszeiten ermittelt, siehe Tabelle 1). Jedes Isomer kann durch einfache Kristalli-

Tabelle 1. Produktverhältnisse der Isomere **1** und **2** in Abhängigkeit von der Ausgangsverbindung und der Reaktionszeit *t*.

	$[\{\text{Nb}(\text{O})\text{Cl}_3\}_n]$	$[\text{Nb}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	$[\{\text{Nb}(\text{S})\text{Cl}_3\}_n]$	$[\text{Nb}(\text{S})\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$
a:b	90:10	40:60	20:80	45:55
<i>t</i>	5 h	12 h	12 h	2 d

sationsverfahren auch rein erhalten werden. So können etwa Kristalle von reinem **1a** durch Konzentrieren oder Kühlen (ca. -50°C) der Lösung des aus $[\{\text{Nb}(\text{O})\text{Cl}_3\}_n]$ gebildeten Reaktionsprodukts in CH_2Cl_2 oder durch Entfernen des Lösungsmittels (CH_2Cl_2), nachfolgende Extraktion des trockenen Rückstands mit Toluol und Kühlen auf -20°C über Nacht erhalten werden. **1b** ist durch eine ähnliche Kühlungskristallisation aus Toluol zugänglich ($[\text{Nb}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ als Ausgangsverbindung) oder alternativ durch mehrtägiges Stehenlassen einer Lösung von **1a** in Toluol bei -20°C . Durch analoges Vorgehen werden **2a** und **2b** in Reinform isoliert (**2a**: Kühlungskristallisation aus Toluol, Ausgangsverbindung $[\text{Nb}(\text{S})\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$; **2b**: Ausgangsverbindung $[\{\text{Nb}(\text{S})\text{Cl}_3\}_n]$).

Als erstes Isomer wurde das gelbe $[\text{Nb}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{PMe}_3)_3]$ **1a** isoliert, die Röntgenstrukturanalyse ergab einen Nb=O-Abstand von $1.781(6) \text{ \AA}$ sowie einen mittleren Nb-Cl-Abstand von $2.518(3) \text{ \AA}$ ^[9]. Später erhielten wir die grüne Form **1b**, und obwohl die Infrarotspektren der einzelnen Isomere außerordentlich ähnlich sind (Abb. 1), unterscheiden sich die Lagen der $\nu(\text{Nb}=\text{O})$ -Schwingungen (**1a**: $\tilde{\nu}(\text{Nb}=\text{O}) = 882$, $\tilde{\nu}(\text{Nb}=\text{O})_{\text{gef.}} = 835$, $\tilde{\nu}(\text{Nb}=\text{O})_{\text{ber.}} = 833 \text{ cm}^{-1}$; **1b**: $\tilde{\nu}(\text{Nb}=\text{O}) = 871 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{Nb}=\text{O})_{\text{gef.}} = 824 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{Nb}=\text{O})_{\text{ber.}} = 821 \text{ cm}^{-1}$). Wir hielten **1b** anfänglich für ein geometrisches Isomer von **1a**, jedoch zeigte die Röntgenstrukturanalyse^[10] von **1b**, daß die beiden Strukturen tatsächlich in jeder Hinsicht, abgesehen von den Bindungslängen zum Metall, identisch sind (Abb. 2). Zwar treten auch leichte Abweichungen bei den Winkeln O-Nb-Cl auf, aber die Mittelwerte für beide Isomere unterscheiden sich nicht signifikant. Im grünen Isomer **1b** ist die Nb=O-Bindung mit $1.929(6) \text{ \AA}$ ^[11] um 0.148 \AA (ca. 25σ) länger als die entsprechende Bindung im gelben Isomer **1a**^[9] und gleichzeitig sind die Nb-Cl-Bindungen relativ gering, aber dennoch merk-

[*] Dr. V. C. Gibson, T. P. Kee, O. B. Robinson, A. Shaw
Department of Chemistry, University Science Laboratory
South Road, GB-Durham DH1 3LE (Großbritannien)

Prof. M. McPartlin, A. Bashall
School of Chemistry, The Polytechnic of North London
Holloway Road, GB-London N7 8DB (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Scientific and Engineering Research Council (Großbritannien) Stipendien (für T. P. K., O. B. R. und A. S.) und von Courtauld plc (O. B. R.) gefördert. Dr. C. K. Prout und Prof. K. Wieghardt sind wir für fruchtbare Diskussionen dankbar.

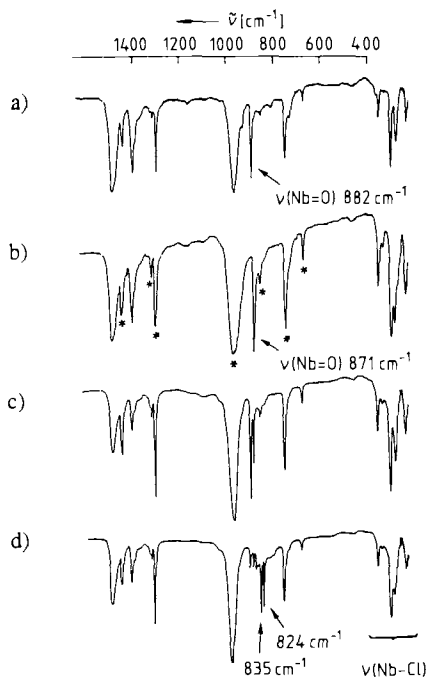


Abb. 1. Vergleich der Infrarotspektren (Nujolverreibung, CsI, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]) der Bindungslängenisomere von [Nb(O)Cl₃(PMe₃)₃]: a) reines **1a**, b) reines **1b**, c) Mischung aus **1a** und **1b**, d) Mischung aus ¹⁸O-markiertem **1a** und **1b**. * bezeichnet Banden, die den Nb-PMc₃-Streck- und Biegeschwingungen zuzuordnen sind.

lich (im Mittel um 0.023 Å, ca. 10 σ) verkürzt. Zwar ist dies nicht so auffällig wie die Verkürzung von 0.125 Å für den *trans*-Mo-Cl-Abstand im blauen Isomer von [Mo(O)Cl₂(PEt₂Ph)₃]^[2] im Gegensatz zum grünen Isomer des PMe₃Ph-Analogons^[3], doch werden bei **1b** auch drei Metall-Chlor-Bindungen verkürzt. Die Ergebnisse der Fest-

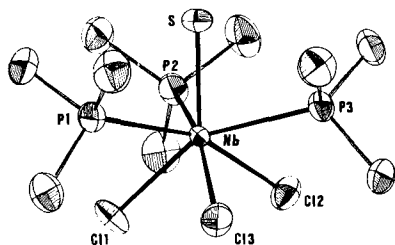


Abb. 2. Die einfach überkappte, oktaedrische Koordinationsgeometrie, wie sie für **1** und **2** beobachtet wurde. Gezeigt ist die perspektivische Ansicht von **2b**, wobei die thermischen Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit umschreiben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], der erste Wert gilt jeweils für das **a**-Isomer, der für das **b**-Isomer folgt in Klammern (Werte für **1a** aus [8]): [Nb(O)Cl₃(PMe₃)₃] **1a** [**1b**]: Nb-O 1.781(6) [1.929(6)], Nb-Cl(1) 2.516(3) [2.486(2)], Nb-Cl(2) 2.533(3) [2.508(2)], Nb-Cl(3) 2.505(3) [2.491(2)], Nb-P(1) 2.642(3) [2.645(2)], Nb-P(2) 2.633(3) [2.638(2)], Nb-P(3) 2.645(3) [2.643(2)], O-Nb-Cl 121.2 127.8(2) [119.7–128.6(3)], O-Nb-P 73.3–76.9(2) [75.0–77.2(2)]; [Nb(S)Cl₃(PMe₃)₃] **2a** [**2b**]: Nb-S 2.196(2) [2.296(2)], Nb-Cl(1) 2.487(2) [2.475(1)], Nb-Cl(2) 2.518(2) [2.501(1)], Nb-Cl(3) 2.490(2) [2.483(1)], Nb-P(1) 2.640(2) [2.647(1)], Nb-P(2) 2.640(2) [2.654(1)], Nb-P(3) 2.635(2) [2.647(1)], S-Nb-Cl 123.4–128.9(1) [121.8–131.2(1)], S-Nb-P 77.4(1)–77.6(1) [75.8–76.9(1)].

körperuntersuchungen erscheinen bezüglich der Bindungslängenisomerie zwar eindeutig, doch ist aufgrund einer geringen Fehlordnung in den Kristallen von **1b**^[1,2] eine gewisse Vorsicht bei der Interpretation angezeigt; erfreulicherweise tritt dieses Problem bei den analogen Thiokomplexen nicht auf.

Durch Umsetzungen der schwefelhaltigen Niobaussgangsverbindungen (Schema 1) wurden reine Kristalle der orangen Form **2a** und der grünen **2b** von [Nb(S)Cl₃(PMe₃)₃] erhalten und nicht nur anhand ihrer Farben, sondern ebenso durch die deutlich unterschiedliche Lage ihrer ν(Nb=S)-Schwingungen in den Infrarotspektren voneinander unterschieden: $\tilde{\nu}$ (Nb=S) für **2a** bei 455 cm⁻¹, bei 489 cm⁻¹ für **2b** (Abb. 3a, b).

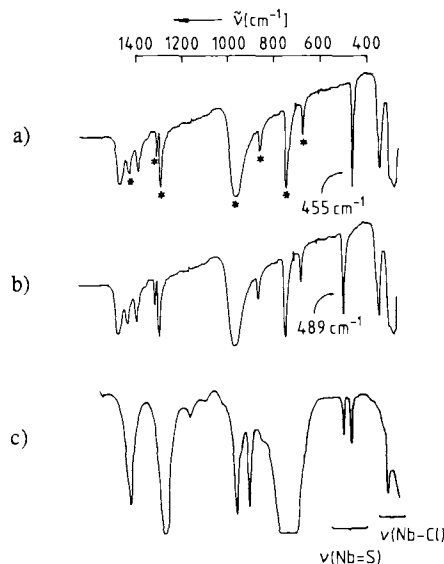


Abb. 3. Vergleich der Infrarotspektren der Bindungslängenisomere von [Nb(S)Cl₃(PMe₃)₃] im Festkörper und in Lösung, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: a) reines **2a** (Nujolverreibung, CsI), b) reines **2b** (Nujolverreibung, CsI), c) Mischung aus **2a** und **2b** (CH₂Cl₂-Lösung). * bezeichnet Banden, die den Nb-PMc₃-Streck- und Biegeschwingungen zuzuordnen sind.

Die Werte der Absorptionsfrequenzen stimmen im Festkörper und in Lösung (CH₂Cl₂) für **2a** und **2b** überein (Abb. 3c). Die Röntgenstrukturanalysen^[10] von **2a, b** ergaben eine sehr ähnliche Koordinationsgeometrie (siehe Abb. 2) wie bei den analogen Oxokomplexen. Der Hauptunterschied zwischen beiden Isomeren ist auch hier der Nb=S-Abstand von 2.196(2) bzw. 2.296(1) Å^[13]. So ist die Nb=S-Bindung im grünen Isomer **2b** um 0.100 Å (ca. 70 σ) länger als in isomorphen, orangen Isomer **2a**; ebenso findet man eine geringfügige, aber signifikante Kontraktion der Nb-Cl-Bindungen (im Mittel um 0.012 Å, ca. 8 σ) in **2b**. Die stark unterschiedlichen ν(Nb=S)-Absorptionsfrequenzen verschieben sich in die entgegengesetzte Richtung, die man aufgrund der relativen Bindungslängen in **2a** und **2b** erwarten würde; diese Anomalie können wir nicht erklären.

Die analogen Bromkomplexe von **1** und **2** werden praktisch auf die gleiche Weise hergestellt, aber bislang konnten nur die **b**-Isomere in reiner Form isoliert werden. Interessanterweise fallen die Banden der Nb-E-Streckschwingungen in den IR-Spektren der Bromisomere mit denen der entsprechenden Chlorkomplexe zusammen und zeigen so an, daß die Halogenidoliganden offensichtlich nur einen geringen oder gar keinen Einfluß auf die Lage der ν(Nb=E) ausübt.

Unsere Ergebnisse an siebenfach koordinierten Systemen liefern weiteres Argumentationsmaterial zur Diskussion über die Bindungslängenisomerie; die eindeutige Identifizierung der charakteristischen Nb=S-Streckschwingungen der Isomere **2a** und **2b** sowohl in der Nujolverreibung als auch in Lösung (CH₂Cl₂) schließt die Erklärung des Phänomens als Festkörperartefakt aus. Künftige Untersuchungen zielen darauf ab, weitere Beispiele zu finden und die Dynamik der

CAS-Registry-Nummern:

1, 119174-67-3; 2, 134735-29-8; [Nb(O)Cl₃], 13597-20-1; [Nb(S)Cl₃], 60994-00-5; [Nb(O)Cl₃(CH₃CN)₂], 64681-95-4; [Nb(S)Cl₃(CH₃CN)₂], 63510-32-7.

Eingegangen am 27. September 1990,
ergänzte Fassung am 24. April 1991 [Z 4212]

- [1] A. V. Butcher, J. Chatt, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2652.
- [2] Lj. Manojlovic-Muir, *Chem. Commun.* 1971, 147; *J. Chem. Soc. A* 1971, 686.
- [3] J. Chatt, Lj. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *Chem. Commun.* 1971, 655; Lj. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 686.
- [4] Eine kürzlich erschienene neuerliche Untersuchung der Oxomolybdänkomplexe [K. Yoon, G. Parkin, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 1437] zeigt, daß ein Kontinuum scheinbarer Mo=O-Bindungsverlängerung im Feststoff erreicht wird, wenn ein blaues [Mo(O)Cl₂(PMe₂Ph)₃] mit dem gelben Trichlorid [MoCl₃(PMe₂Ph)₃] verunreinigt ist. Diese Ergebnisse für Kristalle mit nicht aufgelöster Fehlordnung von Oxo- und Chloroliganden auf äquivalenten Plätzen könnten eine Erklärung für die berichtete Bindungsverlängerung und die beobachteten Farbunterschiede blau/grün sein; die Beobachtung unterschiedlicher Mo=O-Streckschwingungen für blaues und grünes [Mo(O)Cl₂(PMe₂Ph)₃] [1] ist jedoch nicht ganz so einfach als Folge einer geringfügigen Verunreinigung mit dem Trichlorid zu erklären.
- [5] F. A. Cotton, M. P. Diebold, W. J. Roth, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2848, zit. Lit.
- [6] K. Wieghardt, G. Backes-Dahmann, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 777.
- [7] Y. Jean, A. Lledos, J. K. Burdett, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4506.
- [8] W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1661.
- [9] V. C. Gibson, T. P. Kee, R. M. Sorrell, A. Bashall, M. McPartlin, *Polyhedron* 7 (1988) 2221.
- [10] Kristalldaten: Alle Kristalle waren monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/*c*, *Z* = 4; **1b**: [C₆H₂-P₃ONbCl₃], *a* = 15.149(3), *b* = 11.344(3), *c* = 11.652(3) Å, β = 93.52(2)°, *M* = 443.50, *V* = 1996.83 Å³, ρ_{ber} = 1.475 g cm⁻³, *F*(000) = 904, *R* = 0.0426 für 2303 Reflexe [μ(MoKα) = 11.21 cm⁻¹], grüner Kristall der Größe 0.48 × 0.39 × 0.11 mm³; **2a**: [C₆H₂-P₃SNbCl₃], *a* = 15.190(3), *b* = 11.415(3), *c* = 11.690(3) Å, β = 93.76(2)°, *M* = 459.56, *V* = 2024.63 Å³, ρ_{ber} = 1.507 g cm⁻³, *F*(000) = 936, *R* = 0.0553 für 2652 Reflexe, [μ(MoKα) = 11.99 cm⁻¹], oranger Kristall der Größe 0.35 × 0.28 × 0.26 mm³; **2b**: [C₆H₂-P₃SNbCl₃], *a* = 15.151(3), *b* = 11.565(3), *c* = 11.668(3) Å, β = 92.34(2)°, *M* = 459.56, *V* = 2042.78 Å³, ρ_{ber} = 1.494 g cm⁻³, *F*(000) = 936, *R* = 0.0429 für 2888 Reflexe [μ(MoKα) = 11.88 cm⁻¹], grüner Kristall der Größe 0.342 × 0.37 × 0.26 mm³. Die Kristalle wurden unter Schutzgas in Lindemann-Kapillaren vermessen, für alle Berechnungen wurden absorptionskorrigierte Diffraktometerdaten mit *I*/σ(*I*) ≥ 3.0 verwendet. Nähere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können unter Angabe des vollständigen Literaturzitats beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, angefordert werden.
- [11] Nur aufgrund der röntgenstrukturanalytischen Ergebnisse konnte nicht sichergestellt werden, daß das O-Atom nicht Teil eines Hydroxyliganden ist; diese Möglichkeit konnte jedoch ausgeschlossen werden: Die IR- und ¹H-NMR-Spektren geben keinen Hinweis auf eine Hydroxylgruppe, und die Vibrationsmagnetometrie wies **1b** als diamagnetisch aus; [Nb(OH)Cl₃(PMe₂Ph)₃] wäre ein d¹-Komplex und daher paramagnetisch.
- [12] Bei der anfänglichen Verfeinerung wurde eine extrem lange Nb=O-Bindung von 2.087(5) Å gefunden, das anisotrope thermische Ellipsoid des Sauerstoffatoms ist in Nb-O-Richtung deutlich größer als senkrecht dazu, und weiterhin gab es eine ResteElektronendichte (ca. 1.5 e) in dieser Richtung in einem Abstand von 0.51 Å vom Sauerstoffatom. Dies wurde so interpretiert, daß ein geringer Anteil eines zweiten, völlig isostrukturellen Moleküls mit einem axialen Cl-Atom fehlgeordnet im Kristall enthalten ist. Die Verfeinerung war zufriedenstellend bei Besetzung der axialen Positionen zu 80% durch Sauerstoff- und zu 20% durch Chloratome. Dies ergab einen Nb-Cl(4)-Abstand von 2.33(2) Å, einen ähnlichen Wert für die axiale Nb-Cl-Bindung von 2.409(4) Å beobachteten F. A. Cotton, M. P. Diebold, W. J. Roth, *Polyhedron* 4 (1985) 1103 im grünen Tetrachlorid [NbCl₄(PMe₂Ph)₃]; die Kristalle des grünen [NbCl₄(PMe₂Ph)₃] sind isomorph mit denen von **1b**. Sehr wahrscheinlich kann die Fehlordnung der Anwesenheit eines geringen Anteils dieser völlig isostrukturellen Verbindung im Kristall zugeschrieben werden (sie wird möglicherweise während der geringfügigen Zersetzung bei der Umwandlung von **1a** in **1b** gebildet); die Möglichkeit, daß die Verbindung mit 20% Anteil ein geometrisches Isomer der Oxoverbindung ist (d. h. die Verbindung mit 80% Anteil wäre tatsächlich übrig gebliebenes **1a**, und die offensichtliche Bindungsverlängerung

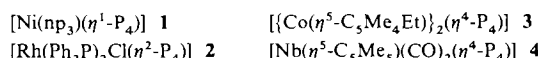
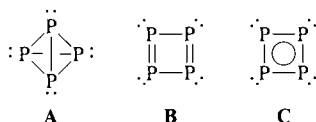
wäre ein Fehlordnungsartefakt), wurde auch in Erwägung gezogen, aber aufgrund der Abwesenheit einer zweiten Nb=O-Streckschwingung für **1a** im IR-Spektrum von **1b** verworfen.

- [13] Da Cl- und S-Atome eine ähnliche Elektronenzahl haben, wurde auch die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß **2b** ein geometrisches Isomer ist, wobei eine „äquatoriale“ Nb=S-Gruppe über die drei Chlorpositionen fehlgeordnet wäre. Diese Vorstellung wurde jedoch ausgeschlossen, da dann notwendigerweise die axiale Position vollständig durch Chloroliganden zu besetzen wäre und demzufolge eine wesentlich längere Bindung von ca. 2.4 Å beobachtet werden müßte; das thermische Ellipsoid dieses Atoms gibt keinen Hinweis auf Fehlordnungen, die die offensichtliche Bindungsverlängerung bewirken könnten. Weiterhin ist die Annahme einer Mischung aus **2a** und einem geometrischen Isomer zur Erklärung der Bindungsparameter in **2b** nicht im Einklang mit den IR-Spektren (siehe Abb. 3), die belegen, daß sowohl **2a** als auch **2b** nur aus einer einzigen Komponente bestehen. Die thermischen Ellipsoide des Schwefelatoms in **2b** (siehe Abb. 1) weisen keine Verzerrung in Nb-S-Richtung auf, und es gibt auch keinen Hinweis auf eine Fehlordnung der Art, wie sie in der Festkörperstruktur von **1b** auftritt.

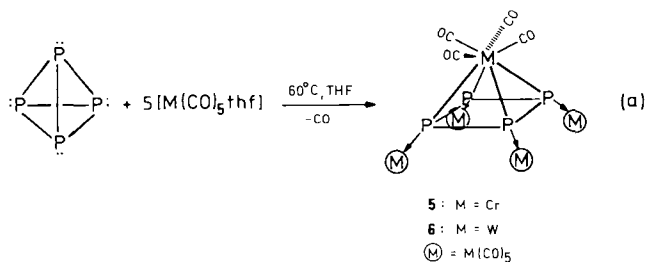
Der cyclo-P₄-Ligand als 12-Elektronen-Donor**

Von Manfred Scheer*, Eckhard Herrmann*,
Joachim Sieler und Matthias Oehme

Eine P₄-Einheit kann in Komplexen als tetrahedro-P₄-Ligand **A** wie in **1**^[1] und **2**^[2] sowie als cyclo-P₄-Ligand **B** (rechteckig) und **C** (quadratisch) wie in **3**^[3] bzw. **4**^[4] vorliegen. Komplexe, in denen alle vier freien Elektronenpaare eines cyclo-P₄-Liganden Bindungen zu je einem Metallatom eingehen, waren bisher nicht bekannt^[5].



Durch Umsetzung von weißem Phosphor mit [M(CO)₅(thf)], M = Cr oder W, [Gl. (a)] gelang nun die Darstellung von Komplexen, in denen eine quadratisch-plannare P₄-Einheit als 12-Elektronen-Donor fungiert.



Die Lage des ³¹P-NMR-Signals einer Lösung aus weißem Phosphor in THF (δ = -527.5) ändert sich in Gegenwart von [M(CO)₅(thf)], M = Cr oder W, bei Raumtemperatur praktisch nicht (δ = -528.4)^[6], d. h. eine Reaktion scheint nicht stattzufinden. Nach dem Erwärmen der Lösung auf

[*] Dr. M. Scheer, Prof. Dr. E. Herrmann

Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Universität
Weinbergweg 16, O-4050 Halle (Saale)

Doz. Dr. J. Sieler[*], Dipl.-Chem. M. Oehme[*]

Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig

[*] Röntgenstrukturanalyse

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