

- [8] R. R. Schrock, T. E. Glassman, M. G. Vale, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 725.  
 [9] S. Cai, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4105.  
 [10] T. E. Glassman, M. G. Vale, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1985.  
 [11] K. J. Covert, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4565.  
 [12] B. D. Murray, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4584.  
 [13] G. Wilkinson, F. A. Cotton, J. M. Birmingham, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 95.  
 [14] R. R. Schrock, L. G. Sturgesoff, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2801.  
 [15] Wegen der extremen Luftempfindlichkeit der  $[M(N_3N)]$ -Komplexe lieferten die Elementaranalysen bei  $[Cr(N_3N)]$  und  $[Fe(N_3N)]$  bisher noch keine befriedigenden Ergebnisse.  
 [16] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.  
 [17] S. K. Sur, *J. Magn. Reson.* **1989**, *82*, 169.  
 [18] E. P. Clark, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1941**, *13*, 820.  
 [19] J. G. Brennan, R. A. Andersen, J. L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 335.  
 [20] L. E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 135.  
 [21] B. E. Bridgland, G. W. A. Fowles, R. A. Walton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 383.  
 [22] J.-H. So, P. Boudjouk, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1592.  
 [23] L. S. Brenner, C. A. Root, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 652.  
 [24] Datensammlung bei  $-72^\circ\text{C}$  auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung und Graphitmonochromator, 8416 Reflexe bis  $2\theta = 54.9^\circ$  gemessen, davon 8057 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.032$ ), äquivalente Reflexe zusammengefaßt. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Fourier-Techniken gelöst. Der letzte Kleinste-Quadrate-Verfeinerungszyklus mit voller Matrix wurde mit 5784 beobachteten Reflexen ( $I > 3.00\sigma(I)$ ) und 326 Parametern durchgeführt und konvergierte (größter Parametershift  $< 0.009$  esd) zu  $R = 0.060$  und  $R_w = 0.063$ . Die endgültige Differenz-Fourier-Karte wies keine chemisch signifikanten Elektronendichten mehr auf. Die Kristalldaten sind  $a = 13.084(2)$ ,  $b = 13.089(2)$ ,  $c = 13.194(2)$  Å,  $\alpha = 60.08(1)$ ,  $\beta = 64.78(1)$ ,  $\gamma = 72.88(1)^\circ$ ,  $V = 1762(1)$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56535, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Ein paramagnetischer, einkerniger metallorganischer Iridium(II)-Komplex: $[\text{Ir}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{cod})]^{*+}$

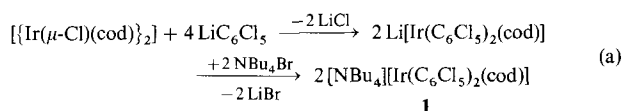
Von María P. García\*, M. Victoria Jiménez, Luis A. Oro, Fernando J. Lahoz und Pablo J. Alonso

Iridium- und Rhodiumkomplexe mit der Metall-Elektronenkonfiguration  $d^7$  sind insbesondere als monomere Verbindungen sehr selten<sup>[1]</sup>; vor kurzem wurden einige paramagnetische, einkernige Rhodium(II)-Komplexe beschrieben<sup>[2]</sup>, in der Iridiumchemie gibt es aber nur sehr wenige Berichte über entweder nicht isolierte, elektrolytisch erzeugte<sup>[3]</sup> oder isolierte, aber nur bezüglich ihres Magnetismus untersuchte<sup>[4]</sup> Verbindungen dieser Art. Soweit uns bekannt ist, sind bisher nur zwei paramagnetische, einkernige  $\text{Ir}^{\text{II}}$ -Koordinationsverbindungen, die quadratisch planare Komplexe  $\text{trans-}[\text{Ir}(\text{tBu}_2\text{PC}_6\text{H}_3\text{XO})_2]$ ,  $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3$ , strukturell charakterisiert worden<sup>[5]</sup>.

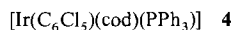
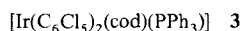
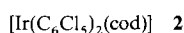
Seit einigen Jahren gilt unser Interesse unter anderem der Chemie von Pentafluorphenyl-Derivaten des Rhodiums, und wir haben über die Synthese des Anions  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)_5]^{2-}$  berichtet<sup>[6]</sup>. Ausgehend von dieser Verbindung gelang uns die Synthese neutraler<sup>[7]</sup> und anionischer<sup>[8]</sup> ein- und zwei-

kerniger Rhodium(III)-Komplexe. Wir haben diese Untersuchungen jetzt auf den Pentachlorphenylliganden ausgedehnt in der Erwartung, daß er, der die für Platin ungewöhnliche Oxidationsstufe  $+III$  stabilisieren kann<sup>[9]</sup>, auch die Synthese von Rhodium(II)- und Iridium(II)-Komplexen ermöglichen sollte. Wir berichten nun über den ersten vollständig charakterisierten metallorganischen  $\text{Ir}^{\text{II}}$ -Komplex, eine  $\text{Ir}^{\text{II}}$ -Verbindung, die ausschließlich Ir-C-Bindungen aufweist.

Der nach Gleichung (a) erhaltene, erstaunlich stabile Iridium(I)-Komplex **1** ( $\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ) reagiert bei Raumtemperatur mit in Dichlormethan gelöstem Iod (Ver-



hältnis 1:1) oder bei  $-10^\circ\text{C}$  mit Silberperchlorat (1:1) zu einem in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Aceton nahezu unlöslichen, braunen Feststoff, der als einkerniger Iridium(II)-Komplex **2** identifiziert wurde. Die Reaktion von **1** mit  $[\text{Ph}_3\text{PAgOClO}_3]$  (1:1) in Tetrahydrofuran führt zur Bildung des fünffach koordinierten Komplexes **3**. Dieser Komplex ist sehr instabil: In Lösung bildet sich daraus der Iridium(I)-Komplex **4**, der anhand seiner spektroskopischen (IR, NMR und MS) und elementar-analytischen Daten identifiziert wurde. Die Oxidation von **1** zu **2** ist auch elektrochemisch möglich.



Wird eine orange Lösung von **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.5 mM) einer steigenden Spannung ( $-1$  bis  $+1$  V mit einem Vorschub von  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ ) ausgesetzt, so beobachtet man eine Oxidationswelle bei 0.054 V (Abb. 1). Der Reduktionspeak erscheint

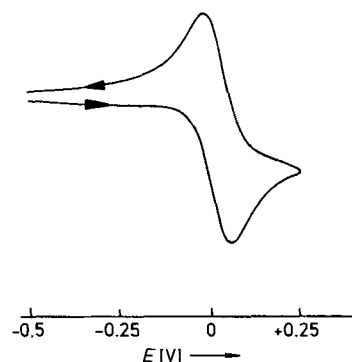


Abb. 1. Cyclovoltammogramm einer Lösung von 0.50 mM **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } [\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  bei Raumtemperatur, Vorschub =  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ , Pt-Elektrode.

bei  $-0.021 \text{ V}$ . Der Wert  $E_p^{\text{ox}} - E_p^{\text{red}}$  von  $0.07 \text{ V}$  und das Verhältnis  $i_c/i_a$  (1/1) zeigen, daß der Prozeß reversibel und diffusionskontrolliert abläuft. Auch die Reduktion von Komplex **2** und die anschließende Reoxidation wurden cyclovoltammetrisch untersucht. Wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung konnten jedoch keine 0.50 mM Lösungen hergestellt werden. Dennoch waren bei gleichen Aufnahmebedingungen die Reduktions- und Oxidationspotentiale ausgehend

[\*] Dr. M. P. García, Dipl.-Chem. M. V. Jiménez, Prof. Dr. L. A. Oro, Dr. F. J. Lahoz  
 Departamento de Química Inorgánica  
 Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón  
 Universidad de Zaragoza-C.S.I.C.  
 E-50009 Zaragoza (Spanien)  
 Prof. Dr. P. J. Alonso  
 Departamento de Física de la Materia Condensada  
 Universidad de Zaragoza-C.S.I.C. (Spanien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der D.G.I.C.Y.T. (Dirección General de Investigación Científica y Técnica) gefördert (Projekte PB 880386 und PB 870289).

von **2** bei geringeren Signalintensitäten identisch mit den Oxidations- bzw. Reduktionspotentialen ausgehend von **1**.

Die Molekülstruktur von **2** wurde durch eine Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse bestimmt<sup>[10]</sup>. Abbildung 2 zeigt die Struktur des Komplexes. Das Iridiumatom in  $C_2$ -symmetrischer Lage ist annähernd quadratisch planar (maximale Abweichung von der besten Ebene 0.217(5) Å für C(1)) durch je ein Kohlenstoffatom der beiden symmetrieäquivalenten Pentachlorphenylliganden und durch die olefinischen Bindungen des Cyclooctadienmoleküls koordiniert. Der per-

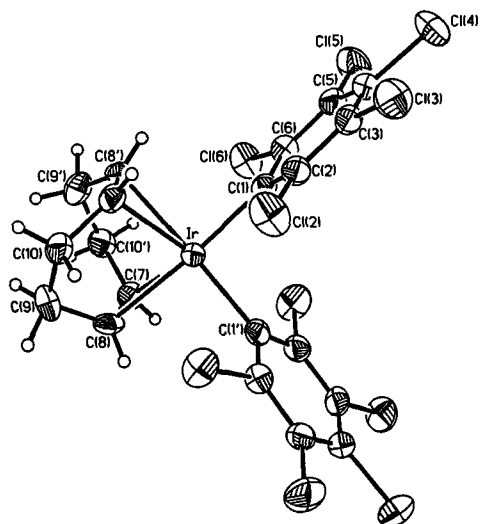


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ir-C(1) 2.073(5), Ir-C(7) 2.210(5), Ir-C(8) 2.274(5), C(7)-C(8) 1.372(8); C(1)-Ir-C(1') 93.9(2), C(1)-Ir-M(1) 169.2(2), M(1)-Ir-M(1') 84.4(1). (M(1) ist der Mittelpunkt der C(7)-C(8)-Doppelbindung, C(1') und M(1') sind symmetrieäquivalent zu C(1) bzw. M(1) über  $1-x, y, 1+(1/2-z)$ ).

halogenierte Arylligand steht nahezu senkrecht zur Koordinationsebene des Metall-Ions (Diederwinkel 93.0(1)°) und ist geringfügig so verdreht [Ir-C(1)-C(4) 8.9(2)°], daß die *ortho*-Chloratome Cl(6) und Cl(6') oberhalb und unterhalb der Koordinationsebene in Wechselwirkung mit dem Iridium-Ion treten können (Ir-Cl(6) 3.077(1) Å). Diese schwache Wechselwirkung könnte zum Teil die Stabilität der Verbindung erklären, da sie eine Oxidation sterisch erschweren dürfte.

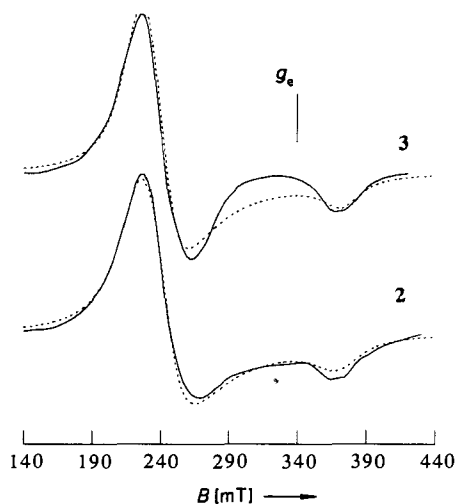


Abb. 3. ESR-Spektren von Pulverproben der Komplexe **2** und **3** bei Raumtemperatur. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die experimentellen, die gepunkteten Linien die berechneten Spektren.

Die ESR-Spektren<sup>[11]</sup> von polykristallinen Proben der Verbindungen **2** und **3** sind in Abbildung 3 wiedergegeben (durchgezogene Linien). Die beiden Spektren unterscheiden sich nur geringfügig. Obwohl von Iridium zwei Isotope mit  $I = 3/2$  und sehr ähnlichen  $g$ -Faktoren existieren, wurde keine Hyperfeinstruktur beobachtet. Die Spektren lassen sich mit einem elektronischen Zeeman-Standardterm für  $S = 1/2$  und mit  $g$ -Faktoren von  $g_x = 3.00 \pm 0.02$ ,  $g_y = 2.79 \pm 0.02$  und  $g_z = 1.85 \pm 0.02$  interpretieren.

Die gepunkteten Linien in Abbildung 3 zeigen die unter Verwendung einer Lorentz-Kurvenform mit einem Peak-zu-Peak-Abstand innerhalb des als 1. Ableitung aufgetragenen Signals von 25 und 20 mT für **2** bzw. **3** berechneten Spektren. Diese Interpretation der ESR-Spektren ist in Einklang mit einem Iridium(II)-Ion mit einem ungepaarten Elektron.

### Experimentelles

**1:** Zu einer Lösung von  $\text{LiC}_6\text{Cl}_5$  (1.5 mmol) in 40 mL Diethylether (erhalten durch langsame Zugabe einer Lösung von  $n\text{BuLi}$  (1.5 mmol) in Diethylether (10 mL) zu einer Suspension von  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  (0.427 g, 1.5 mmol) im gleichen Lösungsmittel (30 mL)) wird bei  $-50^\circ\text{C}$  festes  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$  (0.200 g, 0.30 mmol) gegeben. Der Feststoff löst sich innerhalb von ca. 30 min auf, und die Farbe der Lösung wird orangebraun. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur (innerhalb von ca. 4 h) bilden sich ein öliges, oranger Feststoff und eine braune Lösung. Die Lösung wird entfernt und der Feststoff zweimal mit 10 mL wäbrigem Diethylether gewaschen. Der Rückstand wird mit einer Lösung (10 mL) von  $\text{NBu}_4\text{Br}$  (0.192 g, 0.60 mmol) in Methanol behandelt, wobei Komplex **1** als oranger, kristalliner Feststoff erhalten wird (0.450 g, 70%); korrekte C, H, N-Analyse.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.1$  (br. m, 8 H,  $\text{CH}_2(\text{cod})$ ), 3.4 (br. m, 4 H,  $=\text{CH}(\text{cod})$ ), 2.7, 1.4, 1.1, 0.9 (m, 8:8:8:12,  $\text{NBu}_4^+$ ).

**2:** Dieser Komplex wurde auf zwei Wegen hergestellt: a) Zu einer Lösung von **1** (0.100 g, 0.096 mmol) in Dichlormethan (4 mL) wird eine Lösung von Iod (0.024 g, 0.096 mmol) im gleichen Solvens gegeben. Die gelbe Farbe der Lösung verändert sich nach rot, und es bildet sich ein brauner Feststoff. Nach 30 min Rühren wird das Volumen der Lösung auf 2 mL verringert und die Fällung des braunen, kristallinen Feststoffs durch Zugabe von 4 mL Aceton vervollständigt (0.053 g, 69%); korrekte Elementaranalyse. b) Braune Kristalle von **2** werden durch langsame Diffusion einer Lösung von  $\text{AgClO}_4$  (0.02 g, 0.096 mmol) in Aceton (5 mL) in eine Lösung von  $[\text{NBu}_4][\text{Ir}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{cod})]$  (0.100 g, 0.096 mmol) in Dichlormethan (3 mL) bei  $-10^\circ\text{C}$  unter Lichtausschluß und unter Stickstoff erhalten. Die Kristalle werden vom entstandenen metallischen Silber über die unterschiedlichen Dichten von Silberpulver und Kristallen abgetrennt, mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.040 g, 52%).

**3:** Zu einer Lösung von **1** (0.100 g, 0.096 mmol) in Tetrahydrofuran (10 mL) wird festes  $[\text{Ph}_3\text{PAgOClO}_3]$  (0.045 g, 0.096 mol) gegeben. Die Lösung wird unter Lichtausschluß und unter Stickstoff 1 h gerührt. Der gebildete schwarze Feststoff (metallisches Silber) wird durch Filtration über Kieselgur abgetrennt. Einengen der resultierenden Lösung bei vermindertem Druck auf 1 mL und Zugabe von Methanol (5 mL) liefert **3** als rötlichen Feststoff, der abfiltriert, mehrfach mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird (0.053 g, 52%); korrekte Elementaranalyse.

**4:** Aus konzentrierten Lösungen von **3** in Dichlormethan oder Chloroform erhält man **4** in Form pinkfarbener Kristalle, die abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden; korrekte Elementaranalyse.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.57, 3.19, 2.28, 2.15, 1.89, 1.76$  (m, jeweils 2 H, cod), 7.23–7.56 (m, 15 H,  $\text{PPh}_3$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ :  $\delta = 17.45$  (s). IR (Nujol-Verreibung zwischen Polyethylenplättchen):  $\tilde{\nu}(\text{C}_6\text{Cl}_5) [\text{cm}^{-1}] = 1335 \text{ s}, 1320 \text{ s}, 1285 \text{ s}, 865 \text{ m}, 615 \text{ s}$ ; MS(FAB):  $m/z$  812 ( $M^+$ , 90%).

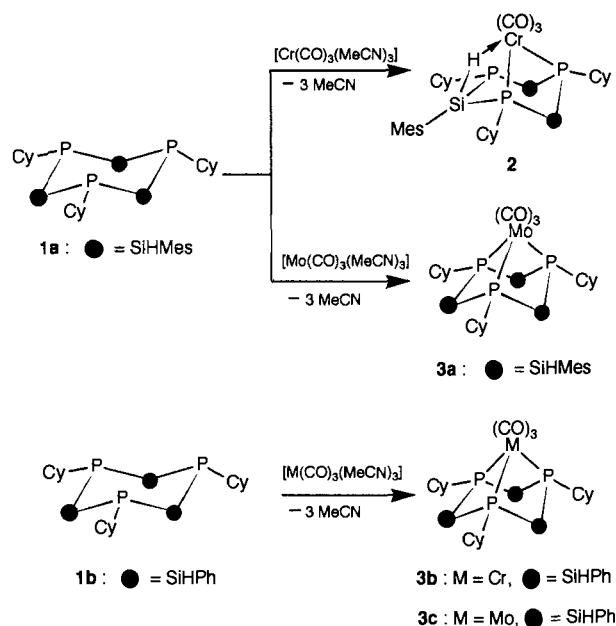
Eingegangen am 20. Juni 1992 [Z 5414]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 143887-03-0; **2**, 143859-27-2; **3**, 143859-28-3; **4**, 143859-29-4;  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$ , 12112-67-3;  $\text{LiC}_6\text{Cl}_5$ , 6782-80-5;  $\text{Ph}_3\text{PAgOClO}_3$ , 73165-02-3.

- [1] N. Serpone, M. A. Jamieson in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987, S. 1120.
- [2] K. R. Dunbar, S. C. Haefner, *Organometallics* **1992**, 11, 1431, zit. Lit.; R. S. Hay-Motherwell, S. U. Koschmieder, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2821.
- [3] G. Pilloni, G. Schiavon, G. Zotti, S. Zecchin, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 134, 305; S. Zecchin, G. Zotti, G. Pilloni, *ibid.* **1985**, 294, 379.
- [4] A. Araneo, F. Morazzoni, T. Napoletano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2039; G. Mercati, F. Morazzoni, *ibid.* **1979**, 569; M. Angoletta, T. Beringhelli, F. Morazzoni, *Spectrochim. Acta Part A* **1982**, 38, 1177.
- [5] R. Mason, K. M. Thomas, H. D. Empsall, S. R. Fletcher, P. N. Heys, E. M. Hyde, C. E. Jones, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 612.

- [6] M. P. García, L. A. Oro, F. J. Lahoz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1766; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 12.
- [7] M. P. García, M. V. Jiménez, F. J. Lahoz, L. A. Oro, A. Tiripicchio, J. A. López, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1503.
- [8] M. P. García, M. V. Jiménez, L. A. Oro, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [9] R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, B. Menjón, K. Sünkel, R. Bau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 751; R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, B. Menjón, R. Bau, K. Sünkel, E. Kuwabara, *Organometallics* **1986**, *5*, 1576.
- [10] Siemens-AED-Vierkreis-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator. Komplex **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit  $a = 15.4214(7)$ ,  $b = 8.0742(5)$ ,  $c = 18.977(2)$  Å,  $\beta = 91.42(1)^\circ$ ,  $V = 2362.2(3)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.247$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 67.8$  cm<sup>-1</sup>,  $Z = 4$ . Meßbereich  $3 \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ,  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan ( $T = 295$  K), 4365 gemessene, 1350 beobachtete Reflexe mit  $F \geq 5.0\sigma(F)$ . Absorptionskorrektur über  $\psi$ -Scans. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome isotrop verfeinert; 161 Parameter,  $R(R_w) = 0.023$  (0.0301). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] Die ESR-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Varian-E-112-Spektrometer in der X-Bande aufgenommen. Das Magnetfeld wurde mit einem NMR-Gaußmeter BRUKER ER035M gemessen. Zur Bestimmung der Mikrowellenfrequenzen wurde das Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH)-Resonanzsignal ( $g = 2.0037 \pm 0.0002$ ) herangezogen.



Schema 1. Synthese der Komplexe **2** und **3**. Cy = Cyclohexyl, Mes = 2,4,6-Tri-methylphenyl (Mesityl). Die Si-gebundenen H-Atome sind in allen Verbindungen axial angeordnet.

## Triphosphatrisilacyclohexane als dreizählige Coronanden in Cr- und Mo-Komplexen: frühes Stadium der Si-H-Aktivierung versus Phosphankoordination\*\*

Von Matthias Drieß\*, Michael Reisgys und Hans Pritzkow

Professor Hermann Schildknecht  
zum 70. Geburtstag gewidmet

Cyclische mehrzählige Phosphanliganden wie Phosphakronenether sind nur vereinzelt bekannt und schwer zugänglich<sup>[1]</sup>. Es besteht jedoch zunehmend Bedarf an derartigen Phosphanliganden mit großer Substituentenvariabilität, um das Design von Metallkomplexen (z.B. als katalytisch aktive Stoffe) effektiver zu gestalten, als dies mit acyclischen Systemen möglich ist. Der schwierige Zugang zu cyclischen, mehrzähligen Organophosphanen steht im Gegensatz zur einfachen Synthese von Cyclosilaphosphanen<sup>[2]</sup>, deren Eignung als Chelatliganden in der Organometallchemie bisher nur wenig untersucht wurde<sup>[3]</sup>. Als einziges Cyclosilaphosphan mit einem  $\text{P}_3\text{Si}_3$ -Ringgerüst, dessen drei Phosphoratome an  $[\text{Mo}(\text{CO})_3]$ , nicht aber an  $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$  koordinieren können, wurde  $(\text{PhP}-\text{SiPh}_2)_3$  beschrieben<sup>[4]</sup>. Allerdings ist bisher weder der freie Ligand noch der entsprechende  $[\text{Mo}(\text{CO})_3]$ -Komplex strukturell charakterisiert worden.

Wir berichten hier über die ersten hexaorganosubstituierten, kristallinen Triphosphatrisilacyclohexane **1a, b** (Schema 1) mit jeweils einer Si-H-Bindung pro Si-Atom sowie über deren ungewöhnliche Koordination an  $[\text{M}(\text{CO})_3]$ -Fragmente ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ). Aus **1a** und dem  $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Fragment entsteht überraschend der Si,H,Cr-Dreizentren-Zweielektronen-Komplex **2** und erst bei  $[\text{Mo}(\text{CO})_3]$  tritt die erwartete Koordination durch drei P-Atome auf (**3a**). Dagegen fungiert **1b** gegenüber  $[\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) ausschließlich als dreizähliger Phosphanligand (**3b, c**).

Die  $\text{P}_3\text{Si}_3$ -Heterocyclen **1a, b** (Tabelle 1) werden durch Cyclokondensation von  $\text{RSiHCl}_2$  ( $\text{R} = \text{Mes}, \text{Ph}$ ) mit  $\text{LiPH}(\text{Cy})$

gebildet. Der  $\text{P}_3\text{Si}_3$ -Ring invertiert in Lösung bei 20 °C auf der NMR-Zeitskala schnell. Ähnliche Ringflexibilität und erniedrigte Inversionsbarrieren am Phosphor treten auch bei  $(\text{PhP}-\text{SiPh}_2)_3$  und  $(\text{HP}-\text{SiMe}_2)_3$ <sup>[4]</sup> auf. Die Substituenten an Si und P sollten wegen ihres Platzbedarfs die äquatoriale Lage bevorzugen, was eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1a**<sup>[5]</sup> belegt (Abb. 1). Der  $\text{P}_3\text{Si}_3$ -Ring liegt in der Sesselkonformation vor und ist aufgrund unterschiedlicher endocyclischer Bindungswinkel an Phosphor und Silicium erheblich verzerrt.

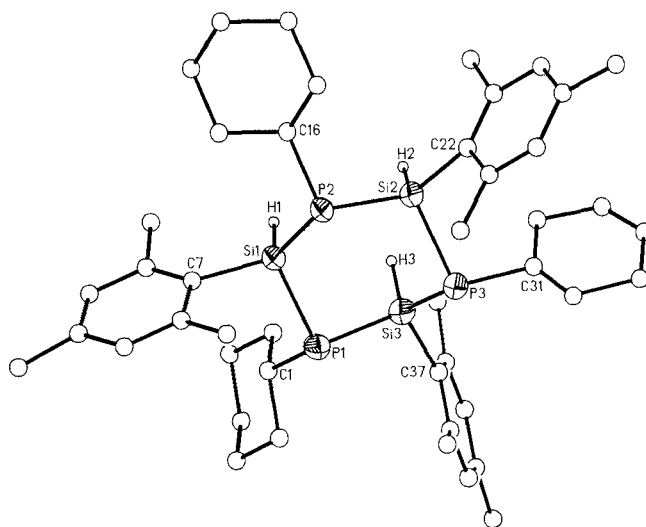


Abb. 1. Molekülstruktur von **1a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1-Si1 2.258(4), P1-Si3 2.252(4), Si1-H1 1.26(6), Si1-P2 2.272(3), Si2-P2 2.267(3), Si2-H2 1.44(6), Si2-P3 2.266(4), Si3-P3 2.252(3), Si3-H3 1.38(7); Si3-P1-Si1 99.5(1), P2-Si1-P1 113.3(1), Si2-P2-Si1 98.4(1), P3-Si2-P2 108.6(1), Si3-P3-Si2 97.8(1), P3-Si3-P1 100.2(1).

Wird **1a** mit  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$  bei 25 °C gerührt, so entsteht nicht der zu **3a** analoge Chromkomplex, sondern **2** mit agostischer Si-H-Funktion am Chromzentrum (siehe Schema 1). Die Konstitution von **2** folgt aus den

[\*] Dr. M. Drieß, Dipl.-Chem. M. Reisgys, Dr. H. Pritzkow  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken den Gutachtern für wertvolle Hinweise.