

Geometrie (TBP oder SP) hängt in hohem Maße ab von der Zahl der π -Donorfunktionen und auch davon, ob diese nach ein oder zwei Seiten wirken.

Eingegangen am 15. Mai 1992 [Z 5350]

- [1] a) R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1957**, *11*, 339; R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van-Nostrand-Reinhold, London, **1972**; b) R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon, Boston, **1991**.
- [2] H. K. McDowell, H.-L. Chiu, J. F. Geldard, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1674.
- [3] a) A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 365; b) M. Eljan, R. Hoffmann, *ibid.* **1975**, *14*, 1058; c) J. K. Burdett, *ibid.* **1975**, *14*, 375; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1974**, *70*, 1599; d) P. J. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2411; e) Y. Jean, O. Eisenstein, *Polyhedron* **1988**, *7*, 405; E.-I. Rachidi, O. Eisenstein, Y. Jean, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 671; J.-F. Riehl, Y. Jean, O. Eisenstein, M. Pelissier, *Organometallics* **1992**, *11*, 729; f) T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**.
- [4] Die Bezeichnungen xy , $x^2 - y^2$, z , etc. stehen für die d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ -, p_z -Orbitale etc., die Indizes ax , eq , ap und ba jeweils für axiale, äquatoriale, apicale bzw. basale Positionen.
- [5] Die Rechnungen wurden mit GAUSSIAN 82 [6] durchgeführt. Der Basissatz für Ta enthält ein relativistisches effektives Rumpfpotential für die 1s- bis 4d-Elektronen und eine Doppel- ζ -Basis für die 5s-, 5p-, 5d-, 6s- und 6p-Elektronen [7a]. Für [TaH₅] wurde ein 3-21G-Basissatz für H [7b], für [Ta(CH₃)₅] ein 3-21G-Basissatz für C [7b] und ein STO-3G-Basissatz für H [7c] verwendet.
- [6] J. S. Binkley, M. Frisch, K. Raghavachari, E. Fluder, R. Seeger, J. A. Pople, *Gaussian 82*, Carnegie-Mellon Publishing Unit, Pittsburgh, **1982**.
- [7] a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299; b) J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939; c) W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657.
- [8] a) P. Zolliker, K. Yvon, P. Fischer, J. Schefer, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4177; b) J. Zhuang, J. M. Hastings, L. M. Corliss, R. Bau, C.-Y. Wei, R. O. Moyer, *J. Solid State Chem.* **1981**, *40*, 352.
- [9] A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. P. Verne, H. V. Volden, C. Pulham, J. Brunvoll, J. Weidlein, M. Greune, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, Nr. 11 (nachstehende Zuschrift).
- [10] Bedeutende theoretische Arbeiten zu diesem Problem: R. Goddard, R. Hoffmann, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7667; A. Demoliens, Y. Jean, O. Eisenstein, *Organometallics* **1986**, *5*, 1457, zit. Lit.
- [11] a) J. C. Green, D. R. Lloyd, L. Galyer, K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1403; b) L. Galyer, G. Wilkinson, D. R. Lloyd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 497.
- [12] Siehe beispielsweise G. Ohanessian, W. A. Goddard III, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 386.
- [13] Vorabmitteilung zum d^0 -ML₆-Problem: S. K. Kang, T. A. Albright, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1611. Experimentelle Bestätigung für [W(CH₃)₆]: A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. V. Volden, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4547.

Die Strukturen von Pentamethyltantal und Pentamethylantimon: eine quadratische Pyramide bzw. eine trigonale Bipyramide**

Von Colin Pulham, Arne Haaland*, Andreas Hammel, Kristin Rypdal, Hans Peter Verne und Hans Vidar Volden

Die Synthese von Pentamethylantimon [Sb(CH₃)₅] wurde 1953 von Wittig und Torsell beschrieben^[1]. Infrarot- und Raman-Spektren der reinen Flüssigkeit ergaben deutliche Hinweise auf ein SbC₅-Grundgerüst mit D_{3h} -Symmetrie^[2].

[*] Prof. A. Haaland, Dr. A. Hammel, Dr. K. Rypdal, H. P. Verne, Ing. H. V. Volden
Department of Chemistry, University of Oslo
Box 1033 Blindern, N-0315 Oslo (Norwegen)
Dr. C. Pulham
Inorganic Chemistry Laboratory
South Parks Road, GB-Oxford OX1 3QR (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Norwegian Research Council for Science and the Humanities, dem VISTA-Programm von STATOIL sowie der Norwegian Academy of Science and Letters gefördert.

Das ¹H-NMR-Spektrum in CS₂ besteht bis hinunter zu einer Temperatur von -100 °C aus nur einer scharfen Linie, was zeigt, daß die äquatorialen und axialen Methylgruppen auf der NMR-Zeitskala rasch austauschen^[3], vermutlich über eine Berry-Pseudorotation^[4]. Die Darstellung von Pentamethyltantal [Ta(CH₃)₅] wurde 1974 von Schrock und Meakin beschrieben^[5]. Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung in [D₈]Toluol zeigt, daß bei -10 °C alle Protonen magnetisch äquivalent sind^[5]. Die Photoelektronenspektren sind in Einklang mit einem D_{3h} -symmetrischen Molekül^[6].

Wir berichten hier über die durch Elektronenbeugung in der Gasphase (GED) ermittelten Molekülstrukturen von [Ta(CH₃)₅] und [Sb(CH₃)₅]. Hierbei handelt es sich nicht nur um die erste Untersuchung dieser Moleküle mit Beugungsmethoden, sondern um die ersten Strukturbestimmungen von Pentaalkyl-Komplexen überhaupt.

[Sb(CH₃)₅] wurde aus [(CH₃)₃SbCl₂] und LiCH₃ in Diethylether^[1,7] und [Ta(CH₃)₅] aus [(CH₃)₃TaCl₂] und LiCH₃ im gleichen Lösungsmittel^[5] dargestellt. Beide Verbindungen wurden durch Vakuumdestillation gereinigt.

Die GED-Daten wurden mit einem Balzers Eldigraph KDG-2 mit einem Vollglas-Einlaßsystem bei Raumtemperatur erhalten^[8]. Da [Ta(CH₃)₅] bei Raumtemperatur spontan detonieren kann, wurde die Verbindung nach dem gleichen Verfahren gehandhabt, wie wir es bei der Untersuchung von Hexamethylwolfram beschrieben haben^[9]. Die Datenverarbeitung erfolgte nach Standardverfahren^[10]. Die atomaren Streufaktoren wurden Lit.^[11] entnommen. Weitere Informationen bezüglich der Datenintensitäten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Molekülstrukturen wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate über die modifizierten Intensitätskurven mit diagonalen Wichtungsmatrizen verfeinert^[10].

Molekülmodelle von [M(CH₃)₅] mit trigonal-bipyramidaler und quadratisch-pyramidaler Koordination der Zentralatome sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Ein Modell mit

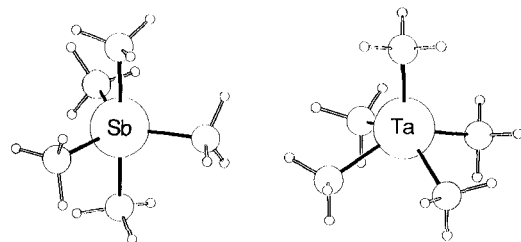


Abb. 1. Molekülmodelle (PLUTON-91 [12]) für [Sb(CH₃)₅] mit trigonal-bipyramidaler Koordination, Molekülsymmetrie (unter Vernachlässigung der äquatorialen H-Atome) D_{3h} , sowie für [Ta(CH₃)₅] mit quadratisch-pyramidaler Koordination, Molekülsymmetrie (ohne apicale H-Atome) C_{4v} .

trigonal-bipyramidaler Koordination, also einem D_{3h} -symmetrischen MC₅-Gerüst, kann mit vier unabhängigen Strukturparametern beschrieben werden: den axialen und äquatorialen Bindungslängen M-C_{ax} bzw. M-C_{eq}, einem mittleren C-H-Abstand und einem mittleren Valenzwinkel M-C-H. Die Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerungen eines D_{3h} -symmetrischen Modells verliefen für [Sb(CH₃)₅] völlig problemlos. Zusätzlich zu den vier Strukturparametern konnten zehn Schwingungsamplituden verfeinert werden^[13]. Der R-Faktor des abschließenden Verfeinerungszyklus betrug 0.057. Die besten Schätzungen für die wichtigsten Parameter sind in Tabelle 2 aufgeführt^[14]; die berechneten und experimentellen radialen Verteilungskurven sind einander in Abbildung 2 gegenübergestellt.

Ein Molekülmodell für [M(CH₃)₅] mit quadratisch-pyramidaler Koordination, in dem das MC₅-Gerüst C_{4v} -Symme-

Tabelle 1. Experimentelle Bedingungen, Hintergrundpolynom, *s*-Bereiche und Inkremente der modifizierten molekularen Intensitätskurven, Wichtungsfaktoren in den Kleinste-Fehlerquadrate-Rechnungen und *R*-Faktoren.

	[Sb(CH ₃) ₅]		[Ta(CH ₃) ₅]	
Abstand Düse-Platte [cm]	50	25	50	25
Anzahl der Platten	6	6	6	6
<i>s</i> -Bereich [nm ⁻¹]	13.75–145.00	35.00–200.00	22.50–125.00	30.00–260.00
Inkrement, Δ <i>s</i> [nm ⁻¹]	1.25	2.50	1.25	2.50
Untergrund; Polynom	4	6	6	8
Kleinste-Fehlerquadrate-Rechnungen, Wichtung	1.00	0.30	1.00	0.20
$R = [\sum W(I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}})^2 / \sum W I_{\text{beob.}}^2]^{1/2}$	0.031	0.115	0.038	0.187

trie aufweist, kann mit fünf unabhängigen Strukturparametern beschrieben werden: apicale und basale Bindungslängen M-C_{ap} bzw. M-C_{ba}, ein mittlerer C-H-Abstand, ein mittlerer Valenzwinkel M-C-H sowie der Winkel C_{ap}-M-C_{ba}. Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerungen eines C_{4v}-symmetrischen Modells ergaben für [Sb(CH₃)₅] *R*-Faktoren über 0.12 und konvergierten nicht. Wurde die Verfeinerung unter Zugrundelegung von C_{2v}-Symmetrie durchgeführt, konvergierten die Rechnungen mit Startparametern, die annähernd C_{4v}-Symmetrie entsprachen, bei Modellen mit annähernder D_{3h}-Symmetrie. Daraus haben wir geschlossen, daß C_{4v}-symmetrische Modelle mit unseren GED-Daten nicht in Einklang zu bringen sind. Unsere Untersuchungen bestätigen damit die in früheren Arbeiten aus den Schwingungsspektren gezogenen Schlußfolgerungen^[2].

Tabelle 2. Atomabstände, Valenzwinkel [°] und Schwingungsamplituden *l* (quadratisches Mittel) für [Sb(CH₃)₅] und [Ta(CH₃)₅]. Geschätzte Standardabweichungen in Klammern bezogen auf die letzte Stelle. Parameter in eckigen Klammern wurden nicht verfeinert.

[Sb(CH ₃) ₅] D _{3h} -Symmetrie			[Ta(CH ₃) ₅] C _{4v} -Symmetrie		
	<i>r</i> _s [pm]	<i>l</i> [pm]		<i>r</i> _s [pm]	<i>l</i> [pm]
Bindungen					
Sb-C _{eq}	214.0(5)	[5.4]	Ta-C _{ap}	211(2)	[5.4]
Sb-C _{ax}	226.4(11)	[6.1]	Ta-C _{ba}	218.0(5)	[5.8]
C-H (mittel)	110.4(6)	10.3(7)	C-H (mittel)	110.6(7)	8.4(15)
Nichtbindende Abstände					
Sb...H _{eq}	271(3)	13.4(15) [a]	Ta...H _{ap}	270(3)	17(2) [a]
Sb...H _{ax}	282(4)	13.7(15) [a]	Ta...H _{ba}	276(3)	17(2) [a]
C _{ax} ...C _{eq}	310.9(7)	11.3(18)	C _{ba} ...C _{ba}	286(2)	14(4)
C _{eq} ...C _{eq}	370.0(9)	23(10)	C _{ap} ...C _{ba}	355(3)	12(3)
C _{ax} ...C _{ax}	451.3(22)	12(9)	C _{ba} ...C _{ba}	405(4)	19(7)
Valenzwinkel					
Sb-C-H (mittel)	110.5(22)		Ta-C-H (mittel)	110.3(16)°	
C _{ax} -Sb-C _{eq}	[90]		C _{ap} -Ta-C _{ba}	111.7(13)°	
C _{eq} -Sb-C _{eq}	[120]		C _{ba} -Ta-C _{ba}	82.2(9)°	

[a] Mit konstanter Differenz verfeinerte Amplitudenpaare.

Obwohl die Verfeinerung eines D_{3h}-symmetrischen Modells für [Ta(CH₃)₅] zu *R*-Faktoren über 0.17 führte, konnte nur eine begrenzte Parameterzahl ohne Divergenz verfeinert werden. Ein Vergleich der experimentellen und berechneten radialen Verteilungskurven zeigt deutliche Abweichungen im Bereich *r* = 305 pm, d. h. für den Bereich des nichtbindenden Abstands C_{ax}-C_{eq}. Die Verfeinerung eines C_{4v}-symmetrischen Modells verlief problemlos bis zu einem *R*-Faktor von 0.070. Zusammen mit den fünf Strukturparametern wurden sechs Schwingungsamplituden verfeinert^[15]. Die besten Schätzungen für die wichtigsten Parameter sind in Tabelle 2 aufgeführt; in Abbildung 2 findet sich ein Vergleich der berechneten und experimentellen radialen Verteilungskurven. Wir schließen daraus auf eine quadratisch-pyramidale Struktur für [Ta(CH₃)₅]^[16].

Wir haben [Sb(CH₃)₅] und [Ta(CH₃)₅] ¹³C-NMR-spektroskopisch (75 MHz) bis –90 °C (in CDCl₃) bzw. bis –120 °C (in einer 1:1-Mischung aus CCl₄ und [D₈]Toluol) untersucht. Beide ¹³C-NMR-Spektren enthalten jeweils nur ein Signal, das bis hin zu den tiefsten Temperaturen scharf bleibt. Sollten die axialen und äquatorialen Methylgruppen in [Sb(CH₃)₅] über Berry-Pseudorotation austauschen, hat der Übergangszustand vermutlich C_{4v}- oder annähernd C_{4v}-Symmetrie^[4].

Genauso können die apicalen und basalen Methylgruppen in [Ta(CH₃)₅] über einen Übergangszustand mit D_{3h}- oder annähernder D_{3h}-Symmetrie austauschen.

Obwohl die beiden Pentamethyl-Verbindungen unterschiedliche Gleichgewichtsstrukturen haben, zeigen die ¹³C-NMR-Spektren, daß die Energiedifferenz zwischen beiden Koordinationsgeometrien für beide Moleküle klein ist. Wir haben für [Sb(CH₃)₅] ab-initio-MO-Rechnungen mit einem

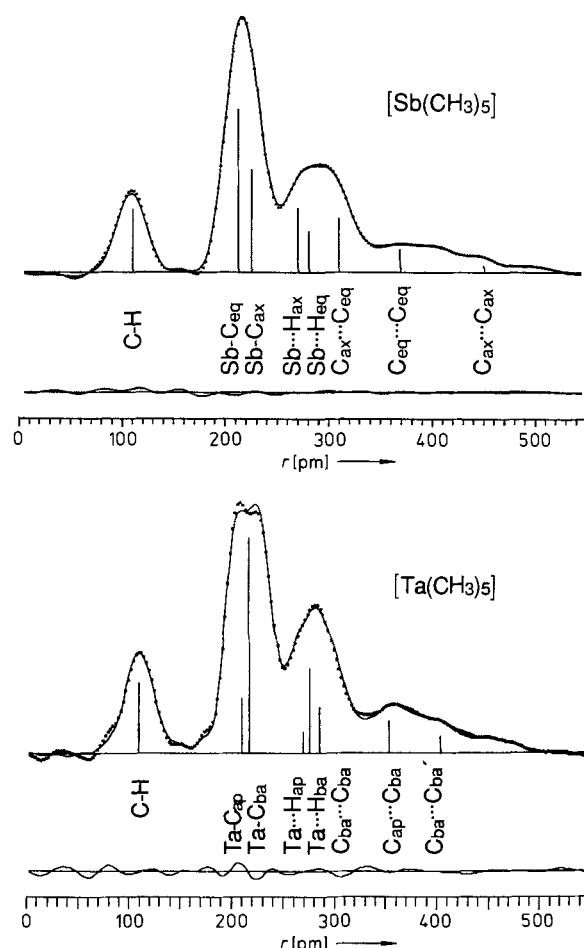


Abb. 2. Berechnete (durchgezogene Linien) und experimentelle (●) radiale Verteilungskurven für [Sb(CH₃)₅] (oben) und [Ta(CH₃)₅] (unten). Dämpfungskonstante *k* = 30 pm².

Split-valence-shell-Basisatz durchgeführt, deren Ergebnisse zeigen, daß ein geometrieoptimiertes C_{4v} -symmetrisches Modell nur um 12.1 kJ mol^{-1} energiereicher ist als ein geometrieoptimiertes D_{3h} -symmetrisches Modell^[17].

Die axiale Bindung in $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_5]$ ist um ca. 12 pm länger als die äquatoriale, und die apicale Bindung in $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_5]$ ist vermutlich wenige pm kürzer als die basale. Die durchschnittliche M-C-Bindungslänge ist jedoch in beiden Verbindungen sehr ähnlich: $\text{Sb-C}_{(\text{Durchschn.})} = 219$, $\text{Ta-C}_{(\text{Durchschn.})} = 217 \text{ pm}$.

Bemerkenswert ist der kleine Winkel $C_{\text{ba}}\text{-Ta-C}_{\text{ba}}$ von $82.2(9)^\circ$. Die quadratische Grundfläche in $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_5]$ läßt sich jedoch gut mit den Rechtecksflächen im trigonal-prismatischen Komplex $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ vergleichen. In diesem betragen die durch das Metallatom und die benachbarten Kohlenstoffatome in den Rechtecksflächen definierten Winkel $76.1(6)$ und $86.0(2)^\circ$ ^[19]. Diese Winkel lassen sich nur schwer auf der Basis von Elektronenpaar- oder Ligand-Ligand-Abstoßung erklären. Wir sind der Meinung, daß dies auf elektronische Faktoren zurückzuführen ist.

In Anbetracht der geringen Energieunterschiede zwischen den beiden Koordinationsgeometrien wäre jeder Versuch, die Unterschiede in den Gleichgewichtsstrukturen von $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_5]$ und $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_5]$ erklären zu wollen, aussichtslos. Dennoch glauben wir, daß die unterschiedlichen Strukturen der Verbindungen die verschiedenen Eigenschaften der für die Bindung zur Verfügung stehenden d-Orbitale widerspiegeln. Beim Antimon liegen die 5d-Orbitale außerhalb der Valenzschale und sind energiereicher und diffuser als die 5s- oder 5p-Orbitale der Valenzschale. Beim Tantal sind die 5d-Orbitale Bestandteil der Valenzschale und damit vermutlich effizienter an der Bindungsbildung beteiligt als die 6p-Orbitale der Valenzschale.

Die drei äquatorialen Sb-C-Bindungen in $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_5]$ lassen sich als Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen beschreiben, die aus sp^2 -Hybridorbitalen am Antimon gebildet werden. Die Bindungen zwischen Antimon und den beiden axialen C-Atomen lassen sich als Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen aus zwei $p_z d_{z^2}$ -Hybridorbitalen am Antimon, oder als ein Drei-Zentren-Vier-Elektronen-System nur über das $5p_{z^2}$ -Orbital beschreiben^[18]. Die erste Beschreibung setzt eine Population des $5d_{z^2}$ -Orbitals mit etwa einem Elektron voraus, im zweiten Fall müßte das $5d_{z^2}$ -Orbital leer bleiben. Eine Mulliken-Populationsanalyse der SCF-MO-Wellenfunktionen von $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_5]$ in der D_{3h} -Konfiguration ergibt eine Gesamtpopulation für alle d-Orbitale von 20.62 und eine Gesamtpopulation der d_{z^2} -Orbitale von 4.32 Elektronen, was einer $5d_{z^2}$ -Population von 0.32 Elektronen entspricht, verglichen mit einer Gesamtpopulation der 5d-Orbitale von 0.62 Elektronen. Demnach sprechen die Mulliken-Populationen eher für eine Beschreibung als Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindung, wenngleich die Rolle der $5d_{z^2}$ -Orbitale nicht vernachlässigt werden darf^[19].

In einer klassischen Arbeit aus dem Jahr 1932 ging Hultgren von Hybridorbitalen aus einem s-, drei p- und fünf d-Orbitalen aus, die bei der Bildung von Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen gleich effizient sein sollen^[20]. Die gebildeten Hybridorbitale müssen nach Hultgren alle identische Form und eine zylindrische Symmetrie aufweisen. Er fand, daß es vier Möglichkeiten für die Bildung von sechs identischen Orbitalen gibt. Zwei der Sätze enthalten Hybridorbitale mit sehr kleinen Winkeln untereinander, aber zwei Sätze scheinen für die Bildung von Bindungen zu sechs (identischen) Liganden sehr geeignet zu sein. Bei einem Satz handelt es sich um die wohlbekannten oktaedrischen sp^3d^2 -Hybridorbitale, bei dem zweiten um sp^2d^3 -Hybridorbitale, die in die Ecken eines trigonalen Prismas mit quadratischen Flächen weisen.

Fünf Hybridorbitale identischer Form können natürlich durch Entfernen eines Hybridorbitals aus den oktaedrischen oder trigonalprismatischen Sätzen erhalten werden, aber es gibt noch eine zweite Möglichkeit: fünf Hybridorbitale, die in die Ecken einer quadratischen Pyramide weisen. Der Winkel zwischen dem Hybridorbital, das in Richtung Spitze weist und dem, das in Richtung einer Ecke der Grundfläche zeigt, beträgt 120° , und der Winkel zwischen den Hybridorbitalen, die in benachbarte Ecken der Grundfläche weisen, 75.5° . Die Zusammensetzung dieser Orbitale ist $sp^{1.2}d^{3.2}$.

Wir nehmen daher an, daß die 5d-Orbitale von Ta oder W für die Bindungsbildung besser geeignet sind als die 6p-Orbitale, und daß bei Abwesenheit signifikanter Ligand-Ligand-Abstoßung aufgrund der stärkeren Beteiligung der d-Orbitale an der Bindungsbildung eine quadratisch-pyramidale Anordnung gegenüber einer trigonal-bipyramidalen und eine trigonal-prismatische gegenüber einer oktaedrischen bevorzugt ist.

Eingegangen am 15. Mai 1992 [Z 5351]

- [1] G. Wittig, K. Torsell, *Acta Chem. Scand.* **1953**, 7, 1293.
- [2] A. J. Downs, R. Schmutzler, I. A. Steer, *Chem. Commun.* **1966**, 221.
- [3] E. L. Muettterties, W. Mahler, K. J. Packer, R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1298.
- [4] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1969**, 32, 933.
- [5] R. R. Schrock, P. Meakin, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5288; R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 122, 209.
- [6] J. C. Green, D. R. Loyd, L. Galyer, K. Merties, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1403.
- [7] Wir danken Prof. Johann Weidlein und Dr. Michael Greune, Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, für die Überlassung einer Probe von $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_5]$.
- [8] O. Bastiansen, R. Graber, L. Wegmann, *Balzers High Vacuum Rep.* **1969**, 25, 1.
- [9] A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. V. Volden, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4547.
- [10] B. Andersen, H. M. Seip, T. G. Strand, R. Stølevik, *Acta Chem. Scand.* **1969**, 23, 3224.
- [11] L. Schäfer, A. C. Yates, R. A. Bonham, *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 3055; *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, **1974**.
- [12] PLUTON-91, A. L. Spek, University of Utrecht.
- [13] Die Verfeinerungen wurden mit den Beschränkungen für eine geometrisch konsistente r_s -Struktur durchgeführt. Korrekturkoeffizienten für thermische Bewegung $D = r_a - r_s$ (K. Kuchitsu, S. J. Cyvin in *Molecular Structures and Vibrations* (Hrsg.: S. J. Cyvin), Elsevier, Amsterdam, **1972**, Kap. 12, S. 183) und Schwingungsamplituden (quadratisches Mittel) wurden aus einem Molekülkraftfeld durch Kombination des Valenzkraftfelds des SbC_4 -Gerüsts (nach B. A. Nevett, A. Perry, *J. Mol. Spectr.* **1977**, 66, 331) mit dem Kraftfeld der Methylgruppen (nach A. Müller, W. Nolte, S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, A. J. P. Alix, *Spectrochim. Acta A* **1978**, 34, 383) berechnet. Nicht verfeinerte Schwingungsamplituden wurden bei den berechneten Werten fixiert.
- [14] Da die Verfeinerungen mit einer diagonalen Wichtungsmatrix durchgeführt wurden, wurden die in der Tabelle 2 aufgeführten geschätzten Standardabweichungen mit dem Faktor 3.0 multipliziert, um den Unsicherheiten Rechnung zu tragen, die durch die Datenkorrelation und die nicht verfeinerten Schwingungsamplituden hervorgerufen wurden, und dann erweitert, um eine geschätzte Meßbereichunsicherheit von 0.1% einzuschließen.
- [15] Die IR-Spektren von $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_5]$ wurden in einer N_2 - oder Ar-Matrix bei 20 K, die IR- und Raman-Spektren des Feststoffs bei 77 K aufgenommen und eine erste Zuordnung der neun Normalmoden des TaC_5 -Gerüsts für C_{4v} -Symmetrie getroffen. Es wurde ein diagonales Kraftfeld erhalten, das zur Berechnung der Ta-C- und C-C-Schwingungsamplituden herangezogen wurde. Die Kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerungen wurden mit den Beschränkungen für eine geometrisch konsistente r_s -Struktur durchgeführt. Die Schwingungsamplituden der Ta-C-Bindungen wurden bei den berechneten Werten fixiert. $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_5]$ ist thermisch instabil. Die flüchtigen Zersetzungsprodukte bestehen zu 98% aus Methan und enthalten keine Ta-haltigen Verbindungen^[5]. Der Molenbruch von Methan (mit bekannter Molekülstruktur: L. S. Bartell, K. Kuchitsu, R. J. de Neui, *J. Chem. Phys.* **1971**, 35, 1211) wurde als zusätzlicher Parameter in die Kleinste-Fehlerquadrat-Rechnungen miteinbezogen. Es ergab sich ein Wert $X = 0.10(30)$. Das Streuvermögen von CH_4 ist natürlich viel kleiner als das von $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_5]$.
- [16] $[\text{Nb}\{\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_3]$ (C. Heath, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **1971**, 145) im festen Zustand und $[\text{Ta}\{\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_3]$ in der Gasphase (K. Hagen,

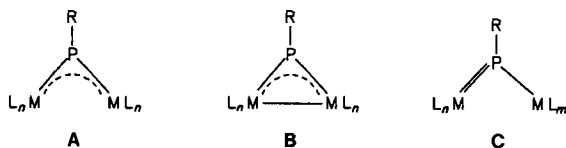
C. J. Holwill, D. A. Rice, V. D. Runacles, persönliche Mitteilung) haben verzerrt quadratisch-pyramidale Strukturen. Wir glauben jedoch, daß $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_5]$ der erste fünffach koordinierte, quadratisch-pyramidale d^0 -Metallkomplex mit einer reinen σ -Bindung zum apicalen Liganden in der Gasphase ist.

- [17] Die SCF-MO-Berechnungen wurden mit dem MOLECULE-SWEDEN-Programmpaket durchgeführt: MOLECULE ist ein vektorisiertes Gauß-Integralprogramm, das von J. Almlöf geschrieben wurde. Bei SWEDEN handelt es sich um ein vektorisiertes SCF-Programm von P. Siegbahn, B. Ross, P. Taylor, A. Heiberg, J. Almlöf, S. R. Langhoff und D. P. Chong. Für die Antimonverbindung wurde ein Basissatz von (15,11,8) primitiven Gauß-Funktionen von A. Strömberg, O. Gropen, U. Wahlgren (*J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 181) mit zwei zusätzlichen diffusen d-Funktionen mit den Exponenten 0.20 und 0.05 verwendet, das auf $\langle 6,5,4 \rangle$ kontrahiert wurde. Für C wurde ein (7,4)-Basissatz verwendet (F. B. van Duijneveldt, *IBM Technical Research Report No. RJ-945*, **1971**), für H eine (3)-Basis (S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1293), die auf $\langle 3,2 \rangle$ bzw. $\langle 2 \rangle$ kontrahiert wurden. Die Methylgruppen wurden in der experimentellen Geometrie fixiert. Die optimalen Sb-C_{eq}- und Sb-C_{ax}-Bindungslängen für das D_{3h} -symmetrische Modell betragen 219 bzw. 224 ppm.
- [18] J. I. Musher, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 54.
- [19] Drei neuere Arbeiten über die Beteiligung äußerer d-Orbitale an Bindungen in hypervalenten Hauptgruppenelement-Verbindungen: A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3586; A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1990**, *112*, 1434; A. Magnusson, *ibid.* **1990**, *112*, 7940.
- [20] R. Hultgren, *Phys. Rev.* **1932**, *40*, 891.

Neuartige Phosphiniden-Zweikernverbindungen durch Dimerisierung der P-H-funktionellen Phospheniumkomplexe $[\text{C}_5\text{R}_5(\text{CO})_2\text{W}=\text{PH}(\text{Mes})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$)**

Von Wolfgang Malisch*, Ulrich-Andreas Hirth, Theresa A. Bright, Harald Käß, Teja Sebastian Ertel, Sabine Hückmann und Helmut Bertagnolli

Verschiedenartige terminale (η^1 , linear oder gewinkelt)^[1], vor allem aber verbrückende Koordinationsformen (μ^2 – μ^4)^[2] verdeutlichen die Ligandeneigenschaften von Phosphinidenen PR. Die Mehrzahl der bekannten μ^2 -Phosphinidenkomplexe hat die offene Struktur **A**, in welcher das sp^2 -hybridisierte Phosphoratom zwei 16-Elektronen-Metallkomplexfragmente symmetrisch überbrückt ($\text{ML}_n = \text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ ^[2a]). Seltener sind die Verbindungen des Typs **B** mit 15-Elektronen-Metallkomplexfragmenten ($\text{ML}_n = (\text{CO})_3\text{Co}$, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)), die als zusätzliches Strukturmerkmal eine Metall-Metall-Bindung aufweisen^[2b].



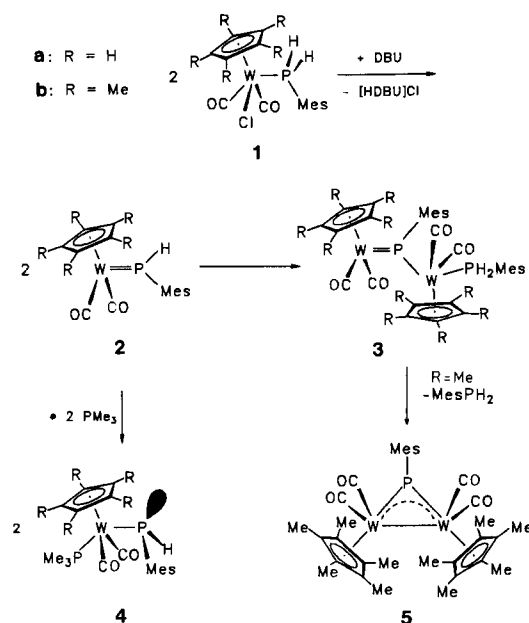
[*] Prof. Dr. W. Malisch, Dr. U.-A. Hirth, Dr. T. A. Bright, Dr. H. Käß
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, W-8700 Würzburg
Prof. Dr. H. Bertagnolli^[+], Dr. T. S. Ertel,
Dipl.-Chem. S. Hückmann
Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

[+] Neue Adresse: Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

[**] Phospheniumkomplexe, 18. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 347 („Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. T. S. E. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium. – 17. Mitteilung: A. Fried, W. Malisch, M. Schmeuß, U. Weis, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, *64*, 441. – Die eingeführten Bezeichnungen Phosphiniden- und Phospheniumkomplex werden hier statt der wenig gebräuchlichen IUPAC-konformen Ausdrücke λ^3 - bzw. λ^4 -Phosphandiyolkomplex verwendet.

Bei Versuchen zur Synthese P-H-funktioneller Phospheniumkomplexe $[\text{L}_n\text{M}=\text{PH}(\text{R})]$ haben wir jetzt den neuartigen Strukturtyp **C** erhalten. Er zeigt die Koordination eines Phosphinidens an elektronisch inäquivalente Metalleinheiten, ein 15- und 17-Elektronen-Metallkomplexfragment, was die Bildung einer M-P-Einfach- und -Doppelbindung bedingt. Form **C** läßt sich daher auch als Metallophospheniumkomplex auffassen^[3].

Zur Synthese der $\text{H}(\text{R})\text{P}=\text{M}$ -Systeme gingen wir von den durch thermische Reaktion aus $[\text{C}_5\text{R}_5(\text{CO})_3\text{WCl}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) und MesPH_2 ($\text{Mes} = \text{Mesityl}$ (2,4,6-Trimethylphenyl)) verfügbaren Phosphankomplexen *cis*-**1a, b** aus. Behandlung mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in Dichlormethan liefert spontan und nahezu quantitativ die Phosphinidenkomplexe **3a, b**. Die bei der Dehydrochlorierung von **1a, b** zunächst erwarteten Mesitylphospheniumkomplexe **2a, b** sind auch bei -78°C NMR-spektroskopisch nicht nachzuweisen; ihr Auftreten läßt sich aber anhand der zu den Metallophosphanen **4a, b** führenden Abfangreaktionen mit Me_3P nachweisen (Schema 1).



Schema 1.

3a und **3b** sind damit die Produkte einer Dimerisierung der Mesitylphospheniumkomplexe **2**, die mit der Addition einer P-H-Funktion an die W-P-Doppelbindung eine bislang unbekannte, unter ungewöhnlich milden Bedingungen ablaufende Art von M-P-Bindungsknüpfung beinhaltet.

Während **3a** thermisch sehr beständig ist und sich selbst beim Erhitzen auf 100°C in Toluol nicht verändert, ist das C_5Me_5 -Analogon **3b** nur bei tiefen Temperaturen stabil. Oberhalb von -40°C reagiert es unter Eliminierung von MesPH_2 zum „geschlossenen“ Phosphinidenkomplex **5** (Typ **B**), womit der Form **C** Bedeutung als Zwischenstufe bei der Bildung von **5** zukommt.

Die Konstitution von **3a, b** folgt aus den spektroskopischen Befunden sowie einer Röntgenstrukturanalyse und einer EXAFS-Studie (EXAFS = Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Sie ergibt sich zunächst aus der für Phospheniumkomplexe typischen Tieffeldlage des NMR-Signals des Brückenphosphoratoms (**3a**: $\delta^{31}\text{P} = 313.9$, **3b**: 397.4) und den stark unterschiedlichen $J(^{183}\text{W}^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten (**3a**: 485.3, 113.1, **3b**: 436.2, 135.6 Hz), die für eine W-P-Doppel- bzw. -Einfachbindung charakteristisch sind (Tabelle 1).