

- [1] H. Schmidbaur, *Gold Bull. Gold Pat. Dig.* **1990**, 23, 11–21.
 [2] H. Schmidbaur, *Interdisc. Sci. Rev.* **1992**, 17, 213–220.
 [3] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563–594.
 [4] a) Übersicht: H. Schmidbaur, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 691–598, zit. Lit.;
 b) E. Zeller, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1993**, 69–70.
 [5] A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, Yu. T. Struchkov, M. Yu. Antipin, K. I. Grandberg, V. P. Dyadchenko, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 201, 343–349.
 [6] P. G. Jones, G. M. Sheldrick, E. Hädicke, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 2777–2779.
 [7] H. Schmidbaur, A. Kolb, E. Zeller, A. Schier, H. Beruda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1575–1579.
 [8] C. Lensch, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 944–949.
 [9] R. D. Adams, D. F. Foust, *Organometallics* **1983**, 2, 323–327.
 [10] R. D. Adams, I. T. Horváth, B. E. Segmüller, L. W. Yang, *Organometallics* **1983**, 2, 1301–1308.
 [11] R. D. Adams, *Polyhedron* **1985**, 4, 2003–2005.
 [12] Verbindung **1** wurde zufriedenstellend charakterisiert (C,H,S-Analyse, IR- und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie in CDCl_3).
 [13] Kristalldaten: $\mathbf{1} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{C}_{76}\text{H}_{64}\text{Au}_4\text{Cl}_4\text{F}_6\text{O}_6\text{P}_4\text{S}_3$, $P2_1/n$, $a = 16.439(5)$, $b = 23.161(7)$, $c = 20.311(6)$ Å, $\beta = 91.34(3)^\circ$, $V = 7731(4)$ Å 3 , $Z = 4$, $\mu = 7.9$ mm $^{-1}$, $T = -100^\circ\text{C}$. Ein farbloses Plättchen mit den Maßen $0.6 \times 0.2 \times 0.1$ mm wurde in inertem Öl (RS 3000, Riedel de-Haën) auf einem Siemens-R3-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung vermessen. 11768 Reflexe wurden mit $2\theta_{\text{max}} = 47^\circ$ gesammelt, davon nach Absorptionskorrektur 11327 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.040$) und 11265 für alle Rechenoperationen verwendet (SHELXL-93-Programm). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop gegen F^2 verfeinert. Die Positionen der H-Atome wurden mit einem Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen. $wR(F^2) = 0.185$, $R(F) = 0.052$ für 918 Parameter und 830 Restriktionen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400453 angefordert werden.
 [14] E. Zeller, H. Beruda, A. Kolb, P. Bissinger, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1991**, 352, 141–143.

Zur Reaktivität von Phosphacymantrenen gegenüber Palladium(II)- und Palladium(0)-Verbindungen: Synthese, Struktur und Chemie von Pd_2Mn_2 - und Pd_3Mn_4 -Komplexen**

Lionel Brunet, François Mercier, Louis Ricard und François Mathey*

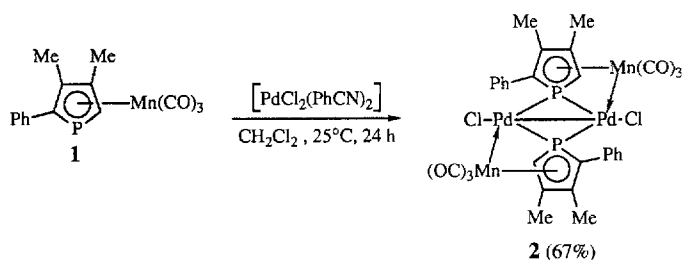
Die nichtbindenden e_{2g} -Elektronen am Eisenatom des Ferrocens sollten dative Bindungen zwischen diesem Eisenatom und elektronenarmen Übergangsmetallzentren ermöglichen. In der Tat wurden solche Verbindungen mit Gold(II)^[1], Quecksilber(II)^[2], Palladium(II)^[3–5] und Platin(II)^[4] bereits beschrieben. Um sowohl die Dissoziation solcher Komplexe als auch Redoxprozesse, die Ferroceniumsalze liefern, zu vermeiden, wurden Cyclopentadienylliganden mit chelatisierenden Substituenten verwendet, die das elektronenaufnehmende Metallzentrum nahe dem Eisenzentrum fixierten. Vor einigen Jahren konnten Roberts, Silver und Wells^[6] zeigen, daß 1,1'-Diphosphaferrocene auch mit Kupfer(I) und Silber(I) derartige Komplexe bilden, doch wurden diese Verbindungen nicht strukturell charakterisiert. Dieses Ergebnis spiegelt die Ähnlichkeit der elektronischen Strukturen von Ferrocen und Diphosphaferrocen^[7] und die schlechtere Oxidierbarkeit von Diphosphaferrocen^[8] wider.

[*] Prof. Dr. F. Mathey, L. Brunet, Dr. F. Mercier, Dr. L. Ricard
 Laboratoire „Hétéroéléments et Coordination“
 URA 1499 CNRS DCPH, Ecole Polytechnique
 F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)
 Telefax: Int. + 1/69 33 30 10

[**] Diese Arbeit wurde von Air Liquide durch ein Stipendium für L. B. gefördert.

Theoretisch ist auch bei Phosphacymantrenen die Einbeziehung des Metallzentrums (Mangan) in die Koordinationschemie möglich, da deren HOMOs überwiegend 3d(Mn)-Charakter haben^[9]. Dabei sollte entweder eine Zwei-Elektronen-Abgabe durch Mangan oder eine Insertion in die P-Mn-Bindung zu beobachten sein. Diese beiden Wege wurden tatsächlich für Palladium als Elektronenmangelzentrum gefunden.

Für Palladium(II) wurden die besten Ergebnisse mit 3,4-Dimethyl-2-phenylphosphacymantren **1**^[10] erhalten. Die Reaktion von **1** mit $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ in Dichlormethan bei Raumtemperatur wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Zunächst verschwindet das Signal von **1** bei $\delta = -35$ und zwei neue erscheinen bei $\delta = 12.9$ und 24.6 . Sie stammen wahrscheinlich von zwei klassischen isomeren oder diastereomeren $[\text{Pd}(\mathbf{1})_2\text{Cl}_2]$ -Komplexen. Nach einiger Zeit sind diese Signale verschwunden und ein neuer Komplex **2** entstanden mit $\delta(^{31}\text{P}) = 116.5$.



Die Röntgenstrukturanalyse von **2** ergab das Vorliegen einer Mn-Pd-Pd-Mn-Kette und ein vollständig planares $\text{Mn}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2\text{P}_2$ -Gerüst (Abb. 1). Mit 2.8373(3) Å ist der Pd-Pd'-Abstand kürzer als die Pd-Pd-Bindungen einiger Pd_3 -Cluster mit Phosphido-Brücken^[12]. Gleichmaßen fällt der Pd-Mn-Abstand mit 2.7812(6) Å in den Bereich echter Pd-Mn-Bindungen^[13]. Die Pd-P-Bindungslängen bewegen sich im normalen Rahmen^[12], sind allerdings mit 2.286(1) und 2.2268(9) Å deutlich unterschiedlich. Am interessantesten ist der P-Mn-Abstand, der mit 2.3712(9) Å klar darauf hinweist, daß noch immer eine Bindung zwischen Phosphor und Mangan vorliegt. Für 2,5-Diphenylphosphacymantren **4** haben wir einen P-Mn-Abstand von 2.392(1) Å ermittelt^[14], und für $[\text{W}(\mathbf{4})(\text{CO})_5]$ wurden 2.376(3) Å bestimmt^[15]. Da Mangan noch immer η^5 an den Phospholylring gebunden ist und sowohl IR- als auch Röntgenstrukturanalyse Carbonylverbrückung ausschließen, entspricht die Pd-Mn-Bindung notwendigerweise einer Zwei-Elektronen-Abgabe von Mangan an Palladium. Die Carbonylliganden sind ein empfindlicher Detektor für diesen Elektronentransfer weg vom Mangan. Die CO-Streckschwingungsfrequenzen (Tabelle 1) nehmen von 2017.2 und 1937.7 in **1** auf 2018.2 bzw. 1964.8 cm^{-1} in **2** zu. $\delta(^{13}\text{C})$ verschiebt sich von 224 in **1** auf 220 in **2**. Die Mn-CO-Abstände betragen in **4** 1.791–1.794(4), in **2** dagegen 1.804–1.825(4) Å, die entsprechenden CO-Bindungslängen sind 1.149–1.155(5) bzw. 1.132–1.149(5) Å. Alle diese Daten lassen vermuten, daß die Carbonylliganden in **2** deutlich weniger polarisiert sind als in **1**, was auf eine geringere Elektronendichte am Mangan hinweist. Aus einem anderen Blickwinkel betrachtet, teilt das Phosphoratom in **2** seine zwei nichtbindenden Elektronen mit den zwei Palladiumatomen. Diese Art Bindung ist für einige zweifach koordinierte Phosphorzentren belegt^[16]. Schließlich weisen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von ungereinigtem **2** (Tabelle 1) auf die Anwesenheit eines zweiten Isomers hin, in dem die beiden Phenylgruppen vermutlich auf derselben Seite der $\text{Mn}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2\text{P}_2$ -Ebene sind.

Bei einer analogen Umsetzung mit PdI_2 wurde Komplex **3** erhalten, der nach den spektroskopischen Daten (Tabelle 1) als

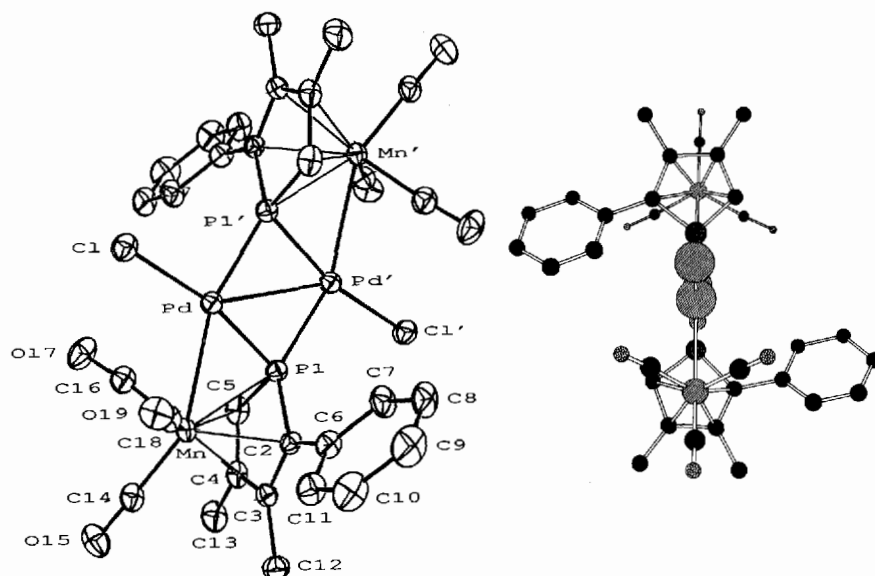


Abb. 1. Links: Struktur von **2** im Kristall [11] (Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome der Übersicht halber weggelassen). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd-Pd' 2.8373(3), Pd-Mn 2.7812(6), Pd-Cl 2.338(1), Pd-P1 2.286(1), Pd-P1' 2.2268(9), Mn-P1 2.3712(9), Mn-C2 2.227(3), Mn-C3 2.208(3), Mn-C4 2.180(4), Mn-C5 2.186(4), P1-C2 1.773(3), P1-C5 1.756(3), C2-C3 1.411(5), C3-C4 1.450(5), C4-C5 1.409(6); Pd'-Pd-Mn 104.87(1), Pd'-Pd-Cl 142.77(2), Pd'-Pd-P1 50.12(2), Pd'-Pd-P1' 51.97(2), Mn-Pd-P1 54.76(2), Mn-Pd-P1' 156.83(3), Cl-Pd-P1 167.09(3), Cl-Pd-P1' 90.81(3), P1-Pd-P1' 102.09(3), Pd-P1-Pd' 77.91(3), C2-P1-C5 92.1(2). Rechts: Chem-Draw-Ansicht eines Moleküls **2**, die dessen perfekte Symmetrie und die Planarität des $\text{Mn}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2\text{P}_2$ -Gerüsts zeigt.

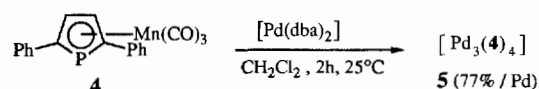
Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **1**–**12** [a].

- 1:** $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3) = -35.3; ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.13 (s, CH_3), 2.18 (s, CH_3), 4.52 (d, $^2J(\text{H,P})$ = 35.1 Hz, CHP); ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 13.40 (s, Me), 16.07 (s, Me), 95.28 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 62.6 Hz, CHP), 110.11 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 7.1 Hz, CMe), 111.79 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 4.5 Hz, CMe), 119.97 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 59.2 Hz, PhCP), 135.01 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 17.3 Hz, Ph, *i*-C), 224.08 (s, CO); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2017.2 (vs), 1937.7 (vs br) cm^{-1} .
- 2:** $\delta^{31}\text{P}$ (CH_2Cl_2) = 116.5; ^1H -NMR (CDCl_3) (M = Haupt-, m = Nebenisomer): δ = 2.32 (s, Me, m), 2.37 (s, Me, M), 4.36 (pseudo-t, $\sum |^2J(\text{H,P}) + ^4J(\text{H,P})|$ = 32.4 Hz, CHP, m), 4.60 (pseudo-t, $\sum |^2J(\text{H,P}) + ^4J(\text{H,P})|$ = 32.0 Hz, CHP, M); ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 13.42 (s, Me), 16.41 (s, Me), 86.62 (pseudo-t, $\sum |^1J(\text{C,P}) + ^3J(\text{C,P})|$ = 16.4 Hz, CHP), 103.24 (s, CMe, M), 104.02 (s, CMe, m), 104.27 (pseudo-t, CMe, m), 104.85 (pseudo-t, $\sum |^2J(\text{C,P}) + ^4J(\text{C,P})|$ = 14.2 Hz, CMe, M), 112.44 (pseudo-t, $\sum |^1J(\text{C,P}) + ^3J(\text{C,P})|$ = 18.5 Hz, PhCP, M), 113.00 (pseudo-t, PhCP, m), 220.09 (s, CO); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2018.2 (vs), 1964.8 (vs br) cm^{-1} .
- 3:** $\delta^{31}\text{P}$ (CH_2Cl_2) = 135.3 (M), 136.2 (m); ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 12.82 (s, Me), 15.8 (s, Me), 83.22 (pseudo-t, CH-P, m), 83.72 (pseudo-t, $\sum |^1J(\text{C,P}) + ^3J(\text{C,P})|$ = 18.4 Hz, CHP, M), 101.80 (s, CMe, M), 102.77 (pseudo-t, $\sum |^2J(\text{C,P}) + ^4J(\text{C,P})|$ = 13.5 Hz, CMe, m), 103.18 (s, CMe, m), 103.69 (pseudo-t, $\sum |^2J(\text{C,P}) + ^4J(\text{C,P})|$ = 12.6 Hz, CMe, M), 108.12 (pseudo-t, PhCP, m), 108.35 (pseudo-t, $\sum |^1J(\text{C,P}) + ^3J(\text{C,P})|$ = 18.6 Hz, PhCP, M); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2016.5 (vs), 1957.8 (s br) cm^{-1} .
- 4:** $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3) = -29.7; ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 5.95 (s, CH); ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 90.85 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 5.2 Hz, CH), 120.00 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 62.0 Hz, PCPh), 134.88 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 16.3 Hz, Ph, *i*-C), 223.16 (s, CO); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2022.5 (vs), 1946.7 (vs br) cm^{-1} .
- 5:** $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3) = +12.2 (br); ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 5.61 (s br, 1 H, CH), 5.96 (s br, 1 H, CH) (die beiden Seiten des Rings sind wegen der Verdrehung des Moleküls an Pd1 nicht äquivalent); ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 87.23 (s), 107.54 (m, PCPh), 134.36 (s, Ph, *i*-C), 223.97 (s, CO); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2011.5 (vs), 1996.2 (s), 1949.3 (vs br) cm^{-1} .
- 6:** $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3) = +20.4; ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6\text{O}$): δ = 6.01 (d, $^2J(\text{H,P})$ = 19.4 Hz, CH); ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6\text{O}$): δ = 74.19 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 51.3 Hz, PCPh), 78.61 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 12.9 Hz, CH), 224.23 (CO); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2010.9 (vs), 1953.0 (s br) cm^{-1} .
- 7:** $\delta^{31}\text{P}$ (CH_2Cl_2) = 16.6; ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6\text{O}$): δ = 76.04 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 53.2 Hz, PCPh), 80.05 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 13.3 Hz, CH).
- 8:** $\delta^{31}\text{P}$ (CH_2Cl_2) = 13.5; ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6\text{O}$): δ = 2.17 (d, $^2J(\text{H,P})$ = 10.7 Hz, CH_3), 5.90 (d, $^3J(\text{H,P})$ = 20.5 Hz, CH); ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6\text{O}$): δ = 74.95 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 51.9 Hz, PCPh), 78.96 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 13.7 Hz, CH); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2011.4 (s), 1951.5 (vs br) cm^{-1} .
- 9:** $\delta^{31}\text{P}$ (CH_2Cl_2) = 28.0; ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 3.97 (m, CH_2), 5.28 (d, $^3J(\text{H,P})$ = 20.6 Hz, CH); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): δ = 37.52 (s, CH_2), 74.59 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 50.5 Hz, PCPh), 79.14 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 12.1 Hz, CH); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2011.7 (vs), 1953.5 (s br) cm^{-1} .
- 10:** $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3): ABX: δ_A = 34.7, δ_B = 36.2, δ_X = 62.81, J_{AB} = 46, J_{BX} = 9 Hz.
- 11:** $\delta^{31}\text{P}$ (CD_2Cl_2): ABX: δ_A = 26.7, δ_B = 27.7, δ_X = 63.27, J_{AB} = 43.8, J_{AX} = 12.3 Hz; ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 5.27 (d, $^3J(\text{H,P})$ = 21.8 Hz, CH); ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 64.67 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 118.9 Hz, PCPh), 76.18 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 33.1 Hz, CH), 229.04 (CO); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 1976.0 (vs), 1894.7 (vs), 1871.6 (s) cm^{-1} .
- 12:** $\delta^{31}\text{P}$ (CH_2Cl_2): ABX: δ_A = 33.9, δ_B = 34.8, δ_X = 62.2, J_{AB} = 43.7, J_{AX} = 8.5 Hz.

[a] 200.13 MHz- ^1H -, 50.32 MHz- ^{13}C -, 81.01 MHz- ^{31}P -NMR-Spektren.

[Pd₂(1)₂I₂] – ähnlich **2** – formuliert werden sollte. Wie erwartet, liegt **3** als Mischung zweier Isomere vor.

Für Palladium(0) wurden mit Diphénylphosphacymantren **4**^[17] die besten Ergebnisse erzielt. Die Reaktion mit [Pd(dba)₂] (dba = Dibenzylidenacetone) liefert im wesentlichen das Produkt **5** mit einer 3:4-Stöchiometrie. Ein Anhaltspunkt für die



beste Formulierung von **5** kommt aus dem Vergleich seiner Struktur (Abb. 2) mit den Strukturen von freiem **4**^[14] und von [W(4)(CO)₃]^[15]. Während sich die Gesamtstruktur von **4** nicht

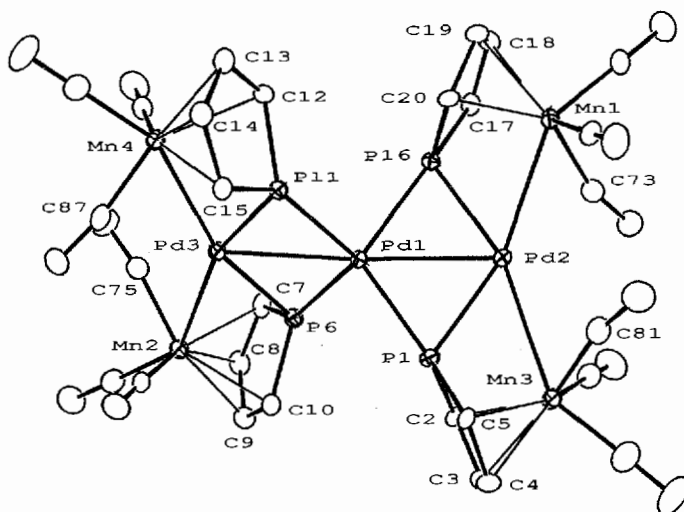
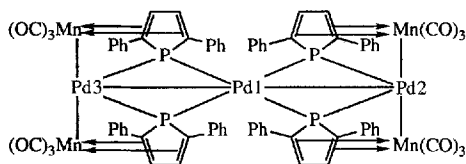


Abb. 2. Struktur von **5** im Kristall [18] (Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome und Phenylgruppen der Übersicht halber weggelassen). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Pd1-Pd2 2.8004(5), Pd1-Pd3 2.7877(5), Pd1-P1 2.355(1), Pd1-P6 2.352(1), Pd1-P11 2.384(1), Pd1-P16 2.362(1), Pd2-Mn1 2.7939(8), Pd2-Mn3 2.8142(9), Pd2-P1 2.359(1), Pd2-P16 2.343(1), Pd3-Mn2 2.7332(9), Pd3-Mn4 2.8297(8), Pd3-P6 2.374(1), Pd3-P11 2.322(1), Mn1...P16 2.474(1), Mn2...P6 2.470(2), Mn3...P1 2.473(1), Mn4...P11 2.489(1), P1-C2 1.791(5), P1-C5 1.799(5), P6-C7 1.803(5), P6-C10 1.795(5), P11-C12 1.795(5), P11-C15 1.800(5), P16-C17 1.807(5), P16-C20 1.800(5), Pd2-Pd1-Pd3 176.67(2), P1-Pd1-P16 106.78(5), P6-Pd1-P11 106.85(4), P1-Pd2-P16 107.27(5), P6-Pd3-P11 108.21(5); Ebenenwinkel P6-Pd1-P16/P6-Pd1-P11: 60.15 ± 0.05.

drastisch ändert (insbesondere bleiben die P-C- und C-C-Abstände im Ring annähernd gleich), sind die P-Mn-Abstände in **5** erheblich größer als in **4** oder $[\text{W}(\text{4})(\text{CO})_5]$: **5**: 2.470(2)–2.489(1) Å; **4**: 2.392(1) Å; $[\text{W}(\text{4})(\text{CO})_5]$: 2.376(3) Å. Gleichzeitig scheint die Faltung des Phospholyrings um die $\text{C}_x\text{-C}_x$ -Achse weg vom Mangan in **5** stärker zu sein: 2.54 ± 2.88 , 5.68 ± 1.86 , 5.75 ± 1.59 und $5.96 \pm 1.52^\circ$; **4**: $0.87 \pm 0.32^\circ$. Diese Beobachtung läßt vermuten, daß der Phospholyring als zwei unabhängige Untereinheiten fungiert, als ein η^4 -Dien und als ein μ -Phosphidoligand ohne P-Mn-Bindung. Solche Fälle wurden bereits beschrieben^[19, 20]. Dagegen sprechen die Abstände zwischen den äußeren Palladiumatomen Pd2 und Pd3 und dem jeweiligen vicinalen Manganatom (2.7332(9) und 2.8297(8) Å) für eine merkliche Wechselwirkung. Ähnlich fallen die Pd-Pd-Abstände von 2.8004(5) und 2.7877(5) Å unter die für einige phosphidoüberbrückte Pd-Pd-Bindungen in Dreikernclustern berichteten Längen. Außerdem schließt die verzerrt tetraedrische Umgebung von Pd1 und der Diamagnetismus von **5** eine 16-Elektronenkonfiguration für Pd1 aus. Unter Berücksichtigung aller dieser Beobachtungen schlagen wir die in Schema 1 gezeigte Formulierung für **5** vor.

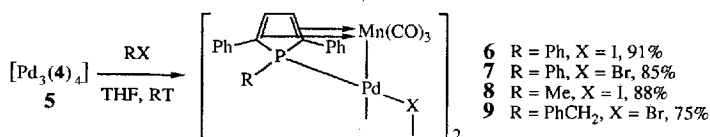


Schema 1. Strukturvorschlag für **5**.

Im Grunde bedeutet diese Formulierung, daß eine Insertion von Pd^0 in eine P-Mn-Bindung von **4** unter Aufhebung der Elektronendelokalisierung im Phospholyring erfolgt sein muß. Daß sich die elektronische Situation in den Phospholyringen von **5** drastisch von der bei **2** unterscheidet, wird aus den ^{31}P -NMR-Daten ersichtlich: $\delta^{31}\text{P} = 12.2$ (**5**), 116.5 (**2**). Das geringere Ausmaß des Elektronentransfers von Mangan zu Palladium in **5** ist auch aus den IR- und ^{13}C -NMR-Daten abzuleiten: $\tilde{\nu}(\text{CO}; \text{CH}_2\text{Cl}_2, E\text{-Bande}) = 1949.3$ (**5**), 1964.8 cm^{-1} (**2**); ^{13}C -NMR: $\delta(\text{CO}; \text{CDCl}_3) = 224$ (**5**), 220 (**2**). Die Manganatome scheinen in **5** elektronenreicher als in **2** zu sein, wie wegen der stärkeren Polarisierung der Carbonylliganden und in Übereinstimmung mit dem Vorhandensein dativer $\text{Mn} \rightarrow \text{Pd}$ -Bindungen in **2** und apolarer Mn-Pd-Bindungen in **5** zu vermuten war. Somit fungiert der Phosphacymantrenligand in **5** als (3 + 1)- und in **2** als (2 + 2)-Elektronendonator.

Die Spaltung der P-Mn-Bindung und das Zusammenbrechen der Elektronendelokalisierung in den Phospholyringen bei der Bildung von **5** hat auch einen erheblichen Einfluß auf die Chemie des Liganden **4**. Während der Phosphor in freiem **4** elektrophil ist^[21], ist er in **5** nucleophil und läßt sich entsprechend einfach arylieren und alkylieren (Schema 2). Die Formulierung der Produkte basiert auf der Röntgenstrukturanalyse von **6** (Abb. 3).

Diese Arylierungen/Alkylierungen verlaufen vermutlich über eine oxidative Addition von RX an die 16-Elektronenzentren



Schema 2. Elektrophile Substitution an den Phosphorzentren von **5**. RT = Raumtemperatur.

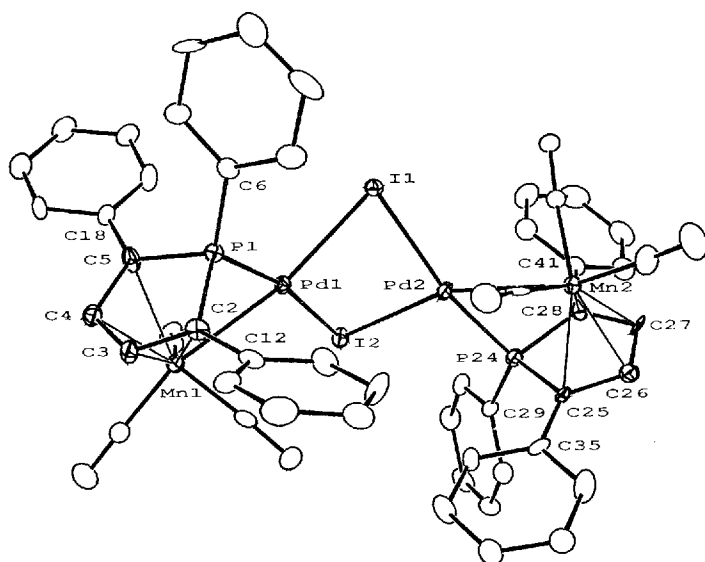
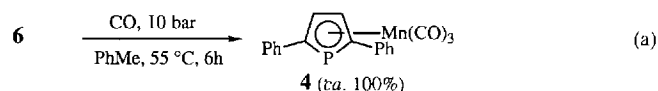


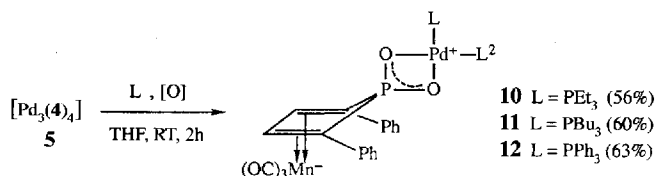
Abb. 3. Struktur von **6** im Kristall [22a] (Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Pd1...Pd2 3.494(2), Pd1-I1 2.676(1), Pd1-I2 2.715(1), Pd1-P1 2.176(3), Pd1-Mn1 2.708(2), Pd2-I1 2.721(1), Pd2-I2 2.664(1), Pd2-P2 2.172(3), Pd2-Mn2 2.719(2), P1-C2 1.79(1), P1-C5 1.76(1), P1-C6 1.80(1), P1...Mn1 2.497(3), P2-C25 1.81(1), P2-C28 1.78(1), P2-C29 1.81(1), P2...Mn2 2.494(3), I1-Pd1-I2 89.48(3), I1-Pd1-P1 102.27(8), I1-Pd1-Mn1 162.54(5), I2-Pd1-P1 167.91(8), I2-Pd1-Mn1 107.97(5), P1-Pd1-Mn1 60.33(8), Pd1-I1-Pd2 80.67(3), Pd1-I2-Pd2 81.01(3), I1-Pd2-I2 89.59(3), Pd1-P1-C2 108.1(5), Pd1-P1-C5 107.9(4), Pd1-P1-C6 119.4(3), Pd1-P1-Mn1 70.45(9), C2-P1-C5 90.9(6), C2-P1-C6 114.6(5), C5-P1-C6 112.2(7); Ebenenwinkel Pd1-I1-I2/Pd2-I1-I2 48.08 ± 0.04 , Pd1-I1-I2/Pd1-Mn1-P1 3.55 ± 0.18 .

Pd2 und Pd3, gefolgt vom Aufbrechen der Pd1-Pd2-Pd3-Einheit und der Wanderung von R von Pd zu P. Überraschend war, daß die Umsetzung von **6** mit einem Zweielektronenliganden (CO oder PBU_3) im Überschuß durch Spaltung der P-Ph-Bindung und Rearomatisierung des Rings [Gl. (a)] **4** regeneriert. Diese



Beobachtung erhält auch etwas den Mechanismus der Synthese von Phosphacymantrenen durch Reaktion von $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ mit Phospholen^[21].

Ein weiterer interessanter Aspekt der Chemie von **5** ist dessen Reaktion mit Phosphanen (Schema 3). Die Produkte (**10–12**) zeigen sehr ähnliche ABX- ^{31}P -NMR-Spektren. Ihre Formulierung basiert auf der Röntgenstrukturanalyse von **11** (Abb. 4). Der Pd-Mn-Abstand von 5.209 Å impliziert das Fehlen jeglicher Bindung zwischen diesen Atomen und daher eine Formulierung als Zwitterion. Auch die Verschiebung der CO-Streckschwingungsfrequenzen zu niedrigeren Energien läßt das Vorhandensein einer negativen Partialladung am Manganatom vermuten. Die Faltung des Phospholyrings um die $\text{C}_x\text{-C}_x$ -Achse



Schema 3. Reaktionen von **5** mit Phosphanen.

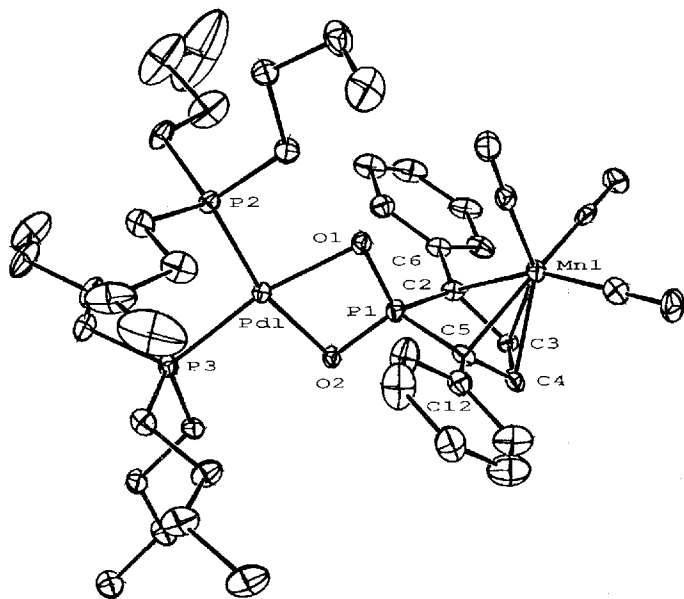


Abb. 4. Struktur von **11** im Kristall [22 b] (Ellipsoide für 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in einem der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit: Pd1-O1 2.087(5), Pd1-O2 2.099(5), Pd1-P2 2.242(2), Pd1-P3 2.232(2), P1-O1 1.561(5), P1-O2 1.560(6), P1-C2 1.770(9), P1-C5 1.772(7), C2-C3 1.46(1), C3-C4 1.44(1), C4-C5 1.46(1), C2-Mn1 2.202(8), C3-Mn1 2.099(8), C4-Mn1 2.080(8), C5-Mn1 2.168(8), Mn1-CO 1.790(8), 1.82(1), 1.788(8); O1-Pd1-O2 71.2(2), O1-Pd1-P2 93.6(2), O1-Pd1-P3 168.2(2), O2-Pd1-P2 164.7(2), O2-Pd1-P3 97.4(2), P2-Pd1-P3 97.80(8), O1-P1-O2 102.6(3), C2-P1-C5 91.5(3), P1-C2-C3 108.1(6), C2-C3-C4 111.2(7), C3-C4-C5 112.9(6), C4-C5-P1 107.0(5).

se beträgt nun $27.85 \pm 0.64^\circ$, ein für solche Systeme üblicher Wert^[23].

Das erste Palladium- η^2 -Phosphinat wurde erst vor kurzem beschrieben^[24]. Die analogen Komplexe **10**–**12** entstehen wahrscheinlich über einen intermediären Komplex $[\text{Pd}(4)(\text{L})_2]$, in dem das Palladiumatom in die P-Mn-Bindung von **4** inseriert ist. Danach könnte Sauerstoff als η^2 -Spezies koordinieren^[25], und anschließend das Phosphoratom intramolekular oxidiert werden. Es sei hier angemerkt, daß die direkte Reaktion von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ mit **4** ebenfalls **12** ergibt.

In dieser Arbeit wurden zwei neue Arten der Koordination von Phosphacyclopentadienen an Pd^{II} und Pd^0 (Komplexierung am Manganatom bzw. Insertion in die P-Mn-Bindung) beschrieben. Die Umpolung des Phosphoratoms im zweiten Fall von elektrophil nach nucleophil ermöglicht dessen Alkylierung, Arylierung und Oxidation. Diese Palette an Ergebnissen kann vermutlich auf andere η^5 -Phospholylylkomplexe übertragen werden und so die Koordinationschemie dieser Verbindungsklasse bedeutend erweitern.

Experimentelles

2: Zum Phosphacyclopentadien **1** (1 g, 3.1×10^{-3} mol) in 30 mL CH_2Cl_2 wird tropfenweise $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ (1 g, 2.6×10^{-3} mol) in 30 mL CH_2Cl_2 gegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur unter trockenem Stickstoff wird das Solvens abgezogen und der Rückstand mehrmals mit Diethylether gewaschen. Ausbeute an **2**: 0.8 g (67%).

3: Zu PdI_2 (0.2 g, 5.5×10^{-4} mol) in 10 mL Aceton wird **1** (0.27 g, 8.3×10^{-4} mol) gegeben. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur unter Stickstoff wird die Lösung filtriert und das Solvens abgezogen. Der Rückstand wird mit Hexan gewaschen, um einen Überschuss an **1** zu entfernen. Komplex **3** ist weniger stabil als Komplex **2**.

5: Zum Palladium(0)-Komplex $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (1 g, 1.8×10^{-3} mol) in 30 mL CH_2Cl_2 wird das Phosphacyclopentadien **4** (1.1 g, 3×10^{-3} mol) in 20 mL CH_2Cl_2 gegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur unter trockenem Stickstoff wird das Solvens abgezogen und der Rückstand mit 20 mL Diethylether versetzt. Es wird ein fahlfarber Niederschlag von **5** isoliert (0.84 g, 77% bezogen auf Pd). Schmp. 192°C (Zers.).

6: Zu **5** (1 g, 5.5×10^{-4} mol) in 30 mL frisch destilliertem und entgastem THF wird Iodobenzol (0.35 g, 1.7×10^{-3} mol) gegeben. Die Mischung wird 2 h bei Raumtem-

peratur unter trockenem Stickstoff gerührt. Die Lösung wird auf 1/3 ihres Volumens eingengt. Dann werden 20 mL destilliertes und entgastes Hexan zugegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert. Ausbeute an **6**: 1.1 g (91.7%), Schmp. 200°C (Zers.).

7: Vorgehensweise wie bei **6**, Reaktionszeit 24 h. Aus 1 g **5** und 0.31 g PhBr werden 0.9 g **7** erhalten (85%); Schmp. ca. 190°C (Zers.).

8: Vorgehensweise wie bei **6**, Reaktionszeit 48 h. Aus 0.2 g **5** und 0.1 g MeI werden 0.18 g **8** erhalten (88%); Schmp. ca. 200°C (Zers.).

9: Vorgehensweise wie bei **6**, Reaktionszeit 24 h. Aus 0.1 g **5** und 0.05 g PhCH_2Br werden 0.09 g **9** erhalten (75%); Schmp. ca. 180°C (Zers.).

10: Zu **5** (0.1 g, 5.5×10^{-5} mol) in 10 mL frisch destilliertem und entgastem THF wird Triethylphosphan (5×10^{-2} g, 4×10^{-4} mol) gegeben. Die Mischung wird in einem Schlenk-Rohr 2 h unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Solvens wird der Rückstand mit 10 mL Diethylether versetzt. Der Niederschlag wird isoliert.

11: Vorgehensweise wie bei **10**. Aus 0.2 g **5** und 0.13 g PBu_3 werden 0.185 g **11** erhalten (60%); Schmp. ca. 215°C (Zers.).

12: Vorgehensweise wie bei **10**. Aus 0.5 g **5** und 0.87 g PPh_3 werden 0.53 g **12** erhalten (63%); Schmp. ca. 196°C (Zers.).

Eingegangen am 16. Oktober,
veränderte Fassung am 29. November 1993 [Z 6430/6431]

- [1] V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, E. R. Rossinskaja, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 338.
- [2] R. M. G. Roberts, J. Silver, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 209, 385; M. Watanabe, H. Ichikawa, I. Motoyama, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 3291.
- [3] D. Seyferth, B. W. Hames, T. G. Rucker, M. Cowie, R. S. Dickson, *Organometallics* **1983**, 2, 472.
- [4] S. Akabori, T. Kumagai, T. Shirahige, S. Sato, K. Kawazoe, C. Tamura, M. Sato, *Organometallics* **1987**, 6, 526.
- [5] M. Sato, K. Suzuki, S. Akabori, *Chem. Lett.* **1987**, 2239.
- [6] R. M. G. Roberts, J. Silver, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 119, 165.
- [7] N. M. Kostić, R. F. Fenske, *Organometallics* **1983**, 2, 1008; C. Guimon, D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, G. de Lauzon, F. Mathey, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 104, 560; M.-D. Su, S.-Y. Chu, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6043.
- [8] P. Lemoine, M. Gross, P. Braunstein, F. Mathey, B. Deschamps, J. H. Nelson, *Organometallics* **1984**, 3, 1303.
- [9] C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, F. Mathey, *Nouv. J. Chim.* **1979**, 3, 725.
- [10] F. Mercier, S. Holand, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 316, 271.
- [11] Kristalle von **2** · $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Pd}_2$ · $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, aus Dichlormethan wurden bei $-150 \pm 0.5^\circ\text{C}$ vermessen. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.927(1)$, $b = 14.404(1)$, $c = 13.152(1)$ Å, $\beta = 109.96(1)^\circ$; $V = 1945.61(58)$ Å³; $Z = 2$; $\rho_{\text{ver}} = 1.936$ g cm⁻³; $\mu = 20.5$ cm⁻¹; $F(000) = 1116$. Von 5668 unabhängigen Reflexen im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 60.0^\circ$ wurden 4121 für die Lösung und Verfeinerung verwendet. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst (Lokalisierung der Pd-, P- und Cl-Atome). Die Wasserstoffatome wurden in den Endstadien der Kleinst-Quadrat-Verfeinerung als reitende Atome berücksichtigt. Eine Nicht-Poisson-Verteilung mit einem p -Faktor von 0.08 wurde verwendet; $R = 0.033$, $R_w = 0.054$, $\text{GOF} = 1.12$ [26].
- [12] G. W. Bushnell, K. R. Dixon, P. M. Moroney, A. D. Rattray, Ch'eng Wan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 709.
- [13] P. Braunstein, J.-M. Jud, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 5.
- [14] Wir haben für Vergleichszwecke **4** röntgenographisch charakterisiert. Die Struktur von 2-Benzoyl-3,4-dimethylphosphacyclopentadien wurde bereits beschrieben: F. Mathey, A. Mitschler, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5748.
- [15] A. G. Ginzburg, A. S. Batsanov, Yu. T. Struchkov, *Metallog. Khim.* **1991**, 4, 854.
- [16] O. J. Scherer, R. Konrad, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 297; B. Schmid, L. M. Venanzi, T. Gerfin, V. Grumlich, F. Mathey, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5117.
- [17] A. Brèque, F. Mathey, C. Santini, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 165, 129.
- [18] Kristalle von **5** · $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ · Et_2O , $\text{C}_{76}\text{H}_{48}\text{Mn}_4\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Pd}_3$ · $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ · $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, aus Dichlorethan/Ether wurden bei $-150 \pm 0.5^\circ\text{C}$ vermessen. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $Pca2_1$, $a = 20.347(2)$, $b = 16.145(2)$, $c = 22.716(2)$ Å; $V = 7462.23(2.31)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ver}} = 1.770$ g cm⁻³; $\mu = 15.5$ cm⁻¹; $F(000) = 3960$. Von 11117 unabhängigen Reflexen im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 60.0^\circ$ wurden 8548 für die Lösung und Verfeinerung verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (Lokalisierung der Pd- und Mn-Atome). Die Wasserstoffatome wurden in den Endstadien der Kleinst-Quadrat-Verfeinerung mit vorgegebenen Lagen und Temperaturfaktoren berücksichtigt. Eine Nicht-Poisson-Verteilung mit einem p -Faktor von 0.04 wurde verwendet; $R = 0.029$, $R_w = 0.035$, $\text{GOF} = 1.03$ [26].
- [19] J. M. Rosalky, B. Metz, F. Mathey, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3307.
- [20] S. Holand, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *Organometallics* **1983**, 2, 1234.
- [21] F. Mathey, A. Mitschler, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5748.
- [22] a) Kristalle von **6** · CH_2Cl_2 , $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{I}_4\text{Mn}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Pd}_2$ · CH_2Cl_2 , aus Dichlorethan/Methanol bei Raumtemperatur erhalten, wurden bei $-150 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ver-

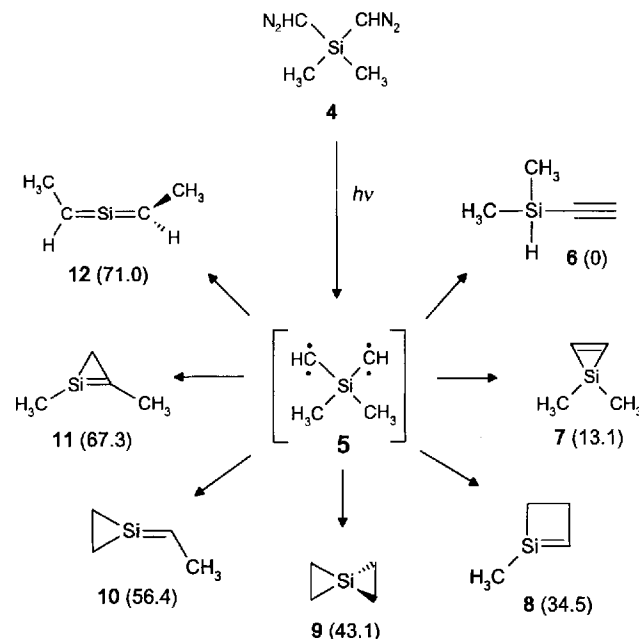
messen. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 14.138(1)$, $b = 17.238(2)$, $c = 21.617(2)$ Å; $V = 5268.24(1.47)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ver}} = 1.833$ g cm⁻³; $\mu = 24.8$ cm⁻¹; $F(000) = 2808$. Von 8351 unabhängigen Reflexen im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 60.0^\circ$ wurden 5325 für die Lösung und Verfeinerung verwendet. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst (Lokalisierung der Pd- und I-Atome). Die Wasserstoffatome wurden in den Endstadien der Kleinst-Quadrat-Verfeinerung mit vorgegebenen Lagen und Temperaturfaktoren berücksichtigt. Eine Nicht-Poisson-Verteilung mit einem p -Faktor von 0.08 wurde verwendet; $R = 0.041$, $R_w = 0.057$, $\text{GOF} = 1.06$ [26]. b) Kristalle von **11** · THF, $\text{C}_{43}\text{H}_{66}\text{MnO}_3\text{P}_3\text{Pd} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, aus warmem THF bei Raumtemperatur erhalten, wurden bei $-150 \pm 0.5^\circ\text{C}$ vermessen. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 25.645(2)$, $b = 16.163(1)$, $c = 25.083(2)$ Å; $\beta = 100.95(1)^\circ$; $V = 10207.59(2.58)$ Å³; $Z = 8$; $\rho_{\text{ver}} = 1.288$ g cm⁻³; $\mu = 7.2$ cm⁻¹; $F(000) = 4160$. Von 12461 unabhängigen Reflexen im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 44.0^\circ$ wurden 8428 für die Lösung und Verfeinerung verwendet. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst (Wasserstoffatome nicht berücksichtigt). Eine Nicht-Poisson-Verteilung mit einem p -Faktor von 0.08 wurde verwendet; $R = 0.061$, $R_w = 0.090$, $\text{GOF} = 1.82$ [26].

[23] K. Yasufuku, A. Hamada, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *102*, 4363.

[24] P. Leoni, F. Marchetti, M. Pasquali, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, C25.

[25] $\eta^2\text{-O}_2$ -Palladiumkomplexe sind wohlbekannt: T. Yoshida, K. Tatsumi, M. Matsumoto, K. Nakatsu, A. Nakamura, T. Fueno, S. Otsuka, *Nouv. J. Chim.* **1979**, *3*, 761.

[26] Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Strukturlösung und -verfeinerung mit dem Programm MoLEN; MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Graphitmonochromator; als beobachtet wurden nur Reflexe mit $F^2 \geq 3.0 \sigma(F^2)$ eingestuft. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57959 angefordert werden.

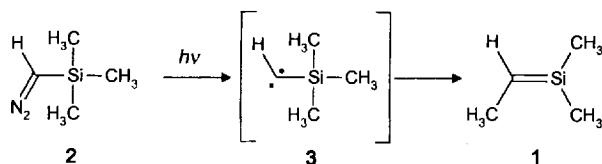


Schema 1. Mögliche Umlagerungsprodukte von Biscarben **5**, wobei nur Moleküle mit vollbesetzter Schale berücksichtigt wurden. In Klammern die ab-initio-berechneten (RHF/6-31G(d,p)) HF-Energien relativ zu **6**.

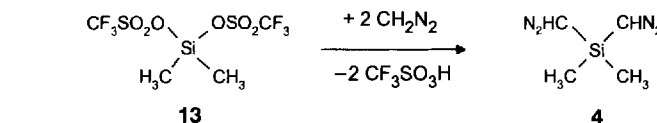
1,1-Dimethyl-1H-siliren**

Martin Trommer, Wolfram Sander*
und Claudia Marquard

Silyldiazoverbindungen haben als Vorstufen zur Synthese von Silaethenen (Silenen) Bedeutung erlangt. So wurde 1,1,2-Trimethylsilene **1**, das erste spektroskopisch nachgewiesene Silen, durch Bestrahlung von Trimethylsilyldiazomethan **2** in einer Argonmatrix erhalten^[1]. Das dabei als Zwischenstufe formulierte Carben **3** entsteht nur in sehr geringer stationärer Konzentration und konnte ESR-, nicht aber IR-spektroskopisch nachgewiesen werden^[1b]. Auf analogem Weg wurden auch eine Reihe anderer Silene in Lösung erzeugt und durch Abfangexperimente indirekt nachgewiesen^[2, 3].

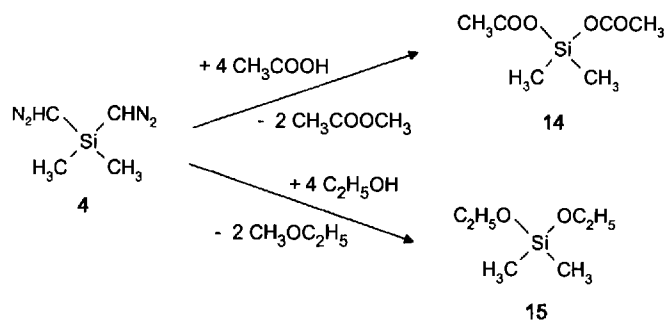


Wir berichten hier über die Photochemie von 2-Sila-1,3-bis(diazo)propan **4**. Die Abspaltung von Stickstoff aus **4** sollte zum Biscarben **5** oder dessen Umlagerungsprodukten **6–12** führen (Schema 1). Die Bisdiazoverbindung **4** ist durch Umsetzung von



Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 140$ und ein den Erwartungen entsprechendes Fragmentierungsmuster. Im IR-Spektrum werden die bei weitem intensivsten Absorptionen bei 2082 und 2073 cm⁻¹ der N=N-Streckschwingung der Diazogruppen zugeordnet. Bei Belichtung oder Zugabe von Säuren werden Lösungen von **4** unter Gasentwicklung schnell entfärbt.

Die Umsetzung von **4** mit Essigsäure führt zu Dimethylsilandiylacetat **14** und Essigsäuremethylester als Hauptprodukte. Mit Ethanol reagiert **4** bei Raumtemperatur langsam zu Diethoxydimethylsilan **15**. Damit verhält sich **4** gegenüber pro-



[*] Prof. Dr. W. Sander^[1+], Dipl.-Chem. M. Trommer, C. Marquard
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig

[+] Neue Adresse: Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität,
Universitätsstraße 150, D-44780 Bochum
Telefax: Int. + 234/7094-353

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