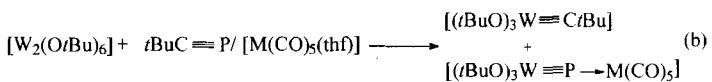
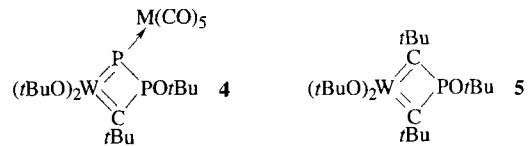


- [9] V. Caignaert, B. Domenges, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1995**, *120*, 279–289.
 [10] W. I. F. David, W. T. A. Harrison, J. M. F. Gunn, O. Moze, A. K. Soper, P. Day, J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone II, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, J. D. Grace, *Nature* **1987**, *327*, 310–312.
 [11] L. Er Rakho, C. Michel, P. Lacorre, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1988**, *73*, 531–535.
 [12] W. Zhou, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 441–447.
 [13] D. E. Cox, A. W. Sleight, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 1–8.
 [14] B. C. Tofield, *The Study of Covalency by Magnetic Neutron Scattering*, Springer, Heidelberg, 1975.
 [15] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.
 [16] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, Los Alamos Laboratory Rep. No. LA-UR-86-748, **1987**.

Die $^{183}\text{W}, ^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante von **2b** (138 Hz) wichen deutlich von den von uns ermittelten Kopplungskonstanten der komplexstabilisierten Phosphidokomplexe **3a, b** (**3a**: 536 Hz; **3b**: 554 Hz) ab, die wir gemäß Gleichung (b) in einer Metathese-



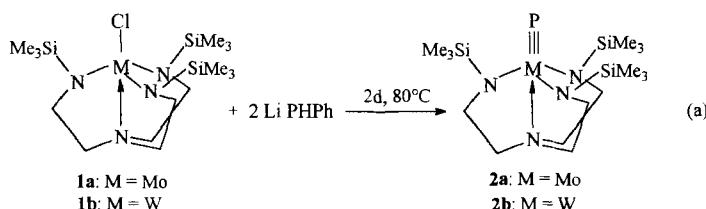
3a: M = Cr
3b: M = W



Komplexe mit Phosphor und Arsen als terminalen Liganden**

Manfred Scheer*, Jan Müller und Marco Häser

Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)phosphanide reagieren mit Halogenphosphorverbindungen unter mehrfacher P-P-Bindungsknüpfung^[1]. Dabei dient das Alkalimetallphosphanid sowohl zur Metallierung der gebildeten Silylphosphor-Funktion unter $[\text{P}(\text{SiMe}_3)_3]$ -Eliminierung als auch als Quelle für das zentrale Phosphoratom in den resultierenden Tri- und Isotetraphosphanen. Wir interessierten uns nun einerseits für den Einsatz von Übergangsmetallhalogeniden statt der Halogenphosphorverbindungen^[2] und andererseits für die Erweiterung dieses Synthesekonzepts auf die schweren Homologen des Phosphors. Unter beiden Aspekten bot sich das paramagnetische W^{IV} -Halogenid $[(\text{N}_3\text{N})\text{WCl}]^{3-}$ **1b** mit dem Trisamidoliganden $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_3]^{3-}$ (N_3N) als Startverbindung an. Schrock et al. konnten mit diesem Edukt und der entsprechenden Mo-Verbindung **1a**^[4] die ersten durch Kristallstrukturanalyse charakterisierten Verbindungen **2** mit Metall-Phosphor-Dreifachbindung synthetisieren [Gl. (a)]^[5]. Cummins et al. gelang zeitgleich die Synthese eines Komplexes mit Mo-P-Dreifachbindung aus $[\text{Mo}(\text{NAr}'\text{R})_3]$ ($\text{Ar}' = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R} = \text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$) und weißem Phosphor^[6].



[*] Prof. Dr. M. Scheer, Dipl.-Chem. J. Müller
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 D-76128 Karlsruhe
 Telefax: Int. + 721/661921
 E-mail: mascheer@achim6.chemie.uni-karlsruhe.de

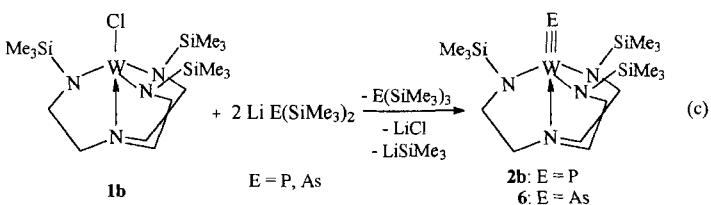
Priv.-Doz. Dr. M. Häser
 Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe
 D-76128 Karlsruhe
 Telefax: Int. + 721/608-4856
 E-mail: marco@tchimb3.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Prof. Dr. R. Ahlrichs sei für wertvolle Kommentare gedankt, seinen Mitarbeitern K. Eichhorn und F. Weigend für die Überlassung noch unpublizierter Basissätze.

reaktion erhalten hatten^[7]. Ein Teil der Komplexe **3** und des zweiten Produkts, des Alkyldinwolframkomplexes, reagierten mit dem eingesetzten Phosphaalkin unter Cycloaddition zu Vierringderivaten. Die sich anschließende 1,3-OtBu-Verschiebung lieferte die P-alkoxysubstituierten Komplexe **4** bzw. **5**. Eine chromatographische Trennung dieses Reaktionsgemisches war wegen der Zersetzung der Alkoxide am Säulenmaterial bisher nicht möglich, so daß auch noch keine für die Kristallstrukturanalyse geeigneten Einkristalle von **3** erhalten werden konnten. Durch fraktionierende Kristallisation gelang lediglich eine Anreicherung von **3** in Lösung.

Um eine Erklärung für die unterschiedlichen $^{183}\text{W}, ^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten zu finden, entschlossen wir uns, **2b** ausgehend von Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid zu synthetisieren und anschließend mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ zu komplexieren. Weiterhin sollten mit den Bis(trimethylsilyl)pniictiden $[\text{E}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ ($\text{E} = \text{As, Sb, Bi}$) auch die schwereren Homologen des Phosphors eingeführt werden können^[8].

Die Umsetzung (c) ergab mit $[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ bei 80°C nach zwei Tagen den Phosphidokomplex **2b** in einer Ausbeute von 65 %. Für die Synthese des entsprechenden Arsenidokomplexes

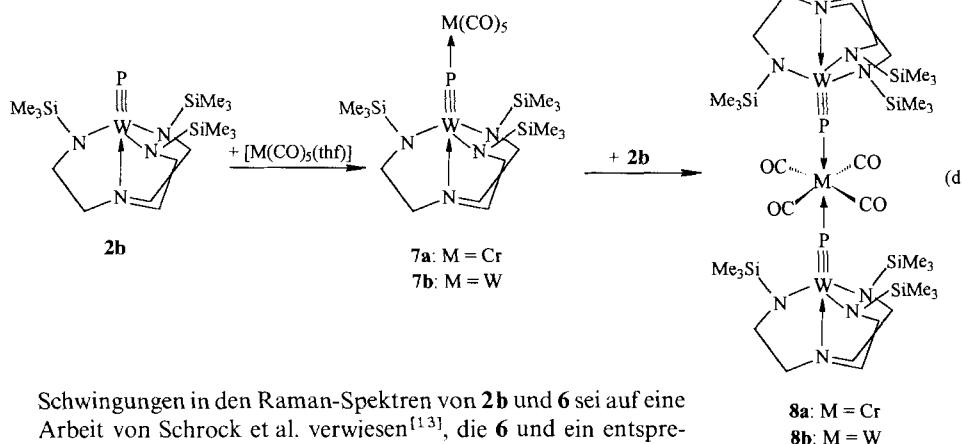


6 war eine Reaktionstemperatur von 110°C nötig. Während Schrock et al. in der Reaktion (a) den Phosphanidokomplex $[(\text{N}_3\text{N})\text{W}-\text{PPh}_3]$ als Zwischenstufe beobachten und isolieren konnten, war bei Reaktion (c) ^{31}P -NMR-spektroskopisch ein analoges Me_3Si -substituiertes Phosphanidoderivat nicht zu detektieren^[9]. Statt dessen nahm parallel zum Anteil an **2b** auch der an $[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]$ zu. Offensichtlich ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion (c) die Bildung des Phosphanidokomplexes $[(\text{N}_3\text{N})\text{W}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]$, der dann unverzüglich mit dem zweiten Äquivalent $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ unter $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ -Eliminierung metalliert wird und vermutlich unter metallkatalysierter LiSiMe_3 -Eliminierung zum Phosphidokomplex **2b** reagiert. Diese Schlüssefolgerungen sind in Einklang einerseits mit unseren Ergebnissen zum Reaktionsweg der mehrfachen P-P-Bindungsknüpfung^[1] und andererseits mit Aussagen von Schrock et al.,

die die Notwendigkeit einer Base (LiPHPh oder LiR) zur Umwandlung der Phosphanidokomplexe in die Phosphidokomplexe **2** unter LiPh-Eliminierung unterstreichen^[10].

Der Phosphidokomplex **2b** reagiert mit $[M(CO)_5(thf)]$ ($M = Cr, W$) zunächst zu den Komplexen **7**. Jedoch ist eine Zweitsubstitution in *trans*-Stellung unter Bildung der $M(CO)_4$ -Komplexe **8** bevorzugt, die in einer Ausbeute von 68 bzw. 74% isoliert werden können [Gl. (d)]^[11]. **6** und **8** sind orangegelbe bzw. rote, kristalline Verbindungen, die mäßig in *n*-Hexan sowie gut in Toluol und THF löslich sind.

Die Verbindungen wurden vollständig spektroskopisch charakterisiert^[12]. Im Massenspektrum von **6** lässt sich das Molekülion nachweisen, während bei **8** als schwerstes Ion $[(N_3N)W \equiv P \rightarrow M]^+$ auftritt. Im Bereich der CO-Valenzschwingungen wird entsprechend einer lokalen D_{4h} -Symmetrie der $M(CO)_4$ -Einheit eine intensive Bande bei 1912 (**8a**) bzw. 1896 cm^{-1} (**8b**) beobachtet. Für die Diskussion der $W \equiv E$ -



Schwingungen in den Raman-Spektren von **2b** und **6** sei auf eine Arbeit von Schrock et al. verwiesen^[13], die **6** und ein entsprechendes Mo-Derivat in einer Umsetzung vom Typ (a) ausgehend von LiAsHPh erhalten haben.

Die Kristallstrukturanalysen von **1b** und **6** (Abb. 1)^[14] belegen, daß diese Komplexe isostrukturell zu **2b** sind. Alle Verbindungen weisen eine lineare N_{ax} -W-E-Achse mit einer verzerrt

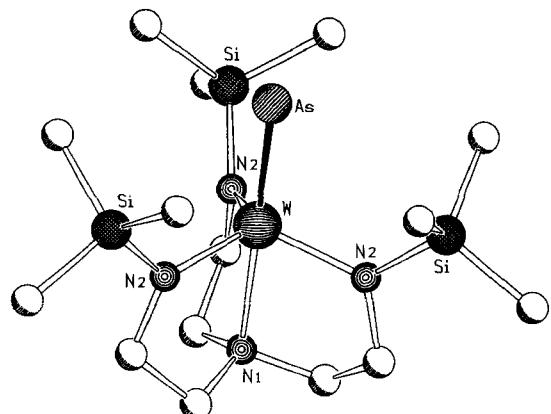


Abb. 1. Molekülstruktur von **6** im Kristall (ohne H-Atome).

trigonal-bipyramidalen Umgebung des zentralen W-Atoms auf. Der W-As-Abstand in **6** beträgt $2.290(1) \text{ \AA}$ und ist somit 13 pm größer als der analoge W-P-Abstand in **2b** (2.16 \AA). Die entsprechende Mo-As-Bindungslänge wird mit 2.25 \AA angegeben^[10]. Die Verzerrung der trigonalen Bipyramide ist beim As-Derivat **6** am größten (E-W-N2-Winkel in Tabelle 1) und nimmt über den Phosphidokomplex **2b** zum Chloroderivat **1b** hin ab. Während die W-N2-Abstände vom Liganden E kaum beeinflußt werden, ist das Ausmaß der intramolekularen N1 \rightarrow W-Koordination maßgeblich davon abhängig:

Entsprechend der Elektronegativitätsabfolge ist dieser Abstand beim Cl-substituierten Edukt **1b** mit $2.182(6) \text{ \AA}$ kleiner als beim As-Derivat **6**, bei diesem dann aber nahezu identisch mit dem im Phosphidokomplex **2b**.

Tabelle 1. Vergleich ausgewählter experimenteller und berechneter Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] der Komplexe **1b**, **2b** und **6** sowie verwandter Verbindungen (siehe Abb. 1 für die Atombezeichnungen).

| Verb. | W-E | W-N1 | W-N2 | E-W-N2 | N2-W-N2 | N1-W-N2 |
|---|------------|----------|-----------|------------|-----------|-----------|
| 1b (exp.) | 2.399(2) | 2.182(6) | 1.985(11) | 98.89(11) | 117.66(6) | 81.11(11) |
| 1b (ber.) | 2.434 | 2.434 | 2.028 | 99.8 | 117.2 | 80.3 |
| $[(N_3N)W \equiv N]$ (ber.) | 1.724 | 2.524 | 2.021 | 102.9 | 115.2 | 77.1 |
| 2b (exp.) ^[5] | 2.162(4) | 2.34(1) | 1.975(6) | 101.9(2) | 115.8(11) | 78.1(2) |
| 2b (ber.) | 2.181 | 2.527 | 2.019 | 103.5 | 114.7 | 76.5 |
| 6 (exp.) | 2.2903(11) | 2.336(6) | 1.989(4) | 102.15(11) | 115.69(8) | 77.85(11) |
| 6 (ber.) | 2.290 | 2.521 | 2.020 | 103.6 | 114.7 | 76.4 |
| $[(N_3N)W \equiv Sb]$ (ber.) | 2.514 | 2.530 | 2.020 | 104.0 | 114.4 | 76.0 |
| $[(N_3N)W \equiv P-BH_3]$ (ber.) ^[a] | 2.175 | 2.391 | 2.025 | 102.1 | 115.7 | 77.9 |

[a] Der P-B-Abstand ergab sich zu 1.943 \AA .

Tabelle 2. Vergleich ausgewählter experimenteller und berechneter Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **7b** und **8b** (siehe Abb. 2 für die Atombezeichnungen).

| Verb. | W1-E | W1-N _{ax} | W1-N _{sq} | P-W2 | E-W1-N _{sq} | N _{sq} -W1-N _{sq} | N _{ax} -W1-N _{sq} |
|------------------|----------|--------------------|--|----------------------|--|--|---|
| 7b (ber.) | 2.198 | 2.457 | N1: 2.020 N2: 2.022 N3: 2.024 | 2.568 | N1: 102.7 N2: 103.5 N3: 103.8 | N1, N2: 114.3 N1, N3: 114.9 N2, N3: 115.4 | N1: 76.8 N2: 76.6 N3: 76.8 |
| 8b (exp.) | 2.202(2) | 2.290(6) | N1: 1.985(7) N2: 1.997(8) N3: 2.001(8) | 2.459(2) 2.460(2) | N1: 101.7(2) N2: 102.1(2) N3: 102.8(2) | N1, N2: 115.9(4) N1, N3: 114.5(3) N2, N3: 116.6(4) | N1: 78.2(3) N2: 77.5(3) N3: 77.6(3) |
| 8b (ber.) | 2.205 | 2.457 | N1: 2.024 N2: 2.028 N3: 2.031 | 2.501 | N1: 102.7 N2: 103.3 N3: 103.9 | N1, N2: 114.1 N1, N3: 114.4 N2, N3: 116.1 | N1: 76.8 N2: 76.5 N3: 77.8 |

Der Komplex **8b** (Abb. 2)^[14] weist eine lineare N_{ax} -W-P-W-P-W-N_{ax}-Achse auf. Die W1-Atome sind trigonal-bipyramidal, das W2-Atom ist oktaedrisch umgeben. Die Koordination des Phosphidosubstituenten von **2b** an das W⁰-Zentrum führt zu einer Verlängerung der W-P-Dreifachbindung um 4 pm auf

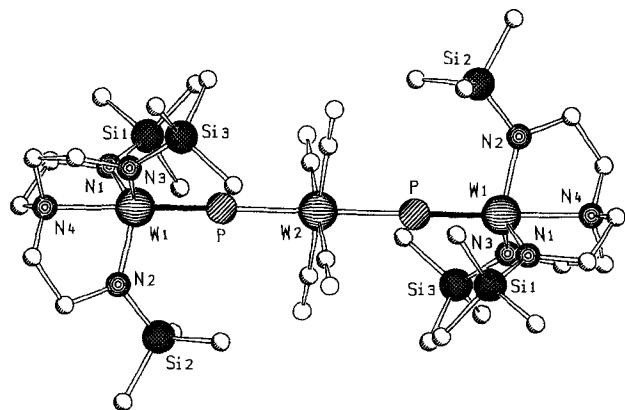


Abb. 2. Molekülstruktur von **8b** im Kristall (ohne H-Atome).

2.202(2) Å (Tabellen 1 und 2). Der P-W2-Abstand beträgt im Mittel 2.460 Å und ist damit kleiner als in $[(CO)_5W(PMe_3)]$ ^[15] (2.516 Å), liegt aber in der gleichen Größenordnung wie im *trans*-koordinierten Komplex $[(CO)_4W(PR_3)_2]$ (2.458 Å)^[16]. Die beträchtliche π -Rückbindung des W⁰-Zentralatoms zum Phosphido-Atom führt zur Schwächung der W-P-Dreifachbindung.

Der Vergleich der ³¹P-NMR-Daten von **2b**, **7** und **8** zeigt, daß die zusätzliche Koordination eines Metallzentrums durch den Phosphidosubstituenten sowohl zu einer Hochfeldverschiebung und als auch zu einer beträchtlichen Erhöhung der $^1J(^{183}W, ^{31}P)$ -Werte führt^[12]. Damit liegen sowohl die ³¹P-NMR-chemischen Verschiebungen als auch die $^1J(^{183}W, ^{31}P)$ -Werte von **3** (**3a**: $\delta = 595.4$, $J = 535.8$ Hz; **3b**: $\delta = 544.6$, $J = 554$, 163 Hz) im Bereich der Werte für die Komplexe **7** und **8**.

In theoretischen Arbeiten wurde anschließend folgenden Fragestellungen nachgegangen: 1) Für welche Liganden E ist Reaktion (c) thermodynamisch begünstigt? 2) Warum reagiert **2b** mit $[M(CO)_5(thf)]$ zu **8** statt zu **7**? 3) Welche Eigenschaften hat **2b** als Ligand? 4) Was verursacht die erhebliche Änderung der $^1J(^{183}W, ^{31}P)$ -Werte bei der linearen Koordination von Wolframkomplexen mit terminalen Phosphidoliganden an Lewis-Basen? Zur Klärung wurden die Gleichgewichtsstrukturen aller fraglichen Verbindungen mit der B-P86/SVP-Dichtefunktionalnäherung berechnet (siehe Tabellen 1 und 2)^[17]. Dabei ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell erhaltenen Strukturparametern – mit einer Ausnahme: Der Abstand zwischen W und dem axialen Stickstoffatom ist systematisch um 0.17–0.25 Å zu groß (die entsprechende Bindung ist nur schwach)^[18].

Die mit der B-P86/SVP-Näherung berechneten elektronischen Energien weisen Reaktion (c) als geringfügig exotherm aus (Ausnahme: E = N; Tabelle 3). Bei der Berechnung wurde eine partielle Aggregation aller Lithiumverbindungen berücksichtigt ($LiE(SiMe_3)_2$ als D_2 -symmetrisches Dimer^[19], $LiCl$ als Tetramer^[20] und $LiSiMe_3$ als Hexamer^[21]), wobei Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel (Toluol) oder den in geringer

Tabelle 3. Berechnete Reaktionsenergien (ohne Nullpunktsschwingungskorrekturen) von Reaktion (c) in kJ mol^{-1} in Abhängigkeit vom terminalen Liganden E.

| E | Methode | |
|----|-----------|------------|
| | B-P86/SVP | B3-LYP/SVP |
| N | +61 | +104 |
| P | -14 | +26 |
| As | -30 | +13 |
| Sb | -25 | +19 |

Menge enthaltenen Donorverbindungen ($E(SiMe_3)_3$, THF) konsistent vernachlässigt wurden^[22]. Wegen der Erhöhung der Teilchenzahl sollte Reaktion (c) zudem entropisch begünstigt sein.

Unter Beibehaltung der B-P86/SVP-Gleichgewichtsstrukturen wurden die Reaktionsenergien zum Vergleich auch mit der B3-LYP/SVP-Dichtefunktionalnäherung^[23] bestimmt (Tabelle 3). Dabei resultierten um $42 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ weniger negative (schwach endotherme) Reaktionsenergien. Ursache der systematischen Diskrepanz ist die unterschiedliche Spinmultiplizität bei Edukten und Produkten: **1b** liegt als Triplet vor. Eine genauere Berechnung der Spinpaarungsenergie bei Molekülen dieser Größe ist gegenwärtig nicht möglich. Folgende Aussagen lassen sich dennoch ableiten: A) Reaktion (c) ist für E = P, As oder Sb thermodynamisch ähnlich günstig, nicht aber für E = N. Dies mag überraschen, da Nitridoverbindungen seit langem bekannt sind. Ursache ist offenbar die hohe Stabilität des Amids $LiN(SiMe_3)_2$, das in Reaktion (c) als Edukt eingesetzt würde. B) Die Exothermie von Reaktion (c) ist für E = As am größten. C) Da die Reaktion für E = P erfolgreich durchgeführt werden konnte, sollte sie auch für E = Sb thermodynamisch erlaubt sein.

Um zu klären, warum **2b** mit $[W(CO)_5(thf)]$ zunächst zu **7b** und danach bevorzugt zu **8b** weiterreagiert, wurden zunächst die Reaktionsenergien der Reaktionen $2b + [W(CO)_5(thf)] \rightarrow 7b + \text{THF}$ und $2b + 7b \rightarrow 8b + \text{CO}$ berechnet, was -51 (-40) kJ mol^{-1} bzw. $+66$ ($+58$) kJ mol^{-1} in der B-P86(B3-LYP)/SVP-Näherung ergab. Offensichtlich ist CO ein deutlich stärker bindender Ligand als **2b**. Diese Ergebnisse stehen nur vordergründig im Widerspruch zum Experiment. Berücksichtigt man nämlich die Reaktion $[W(CO)_5(thf)] + \text{CO} \rightarrow [W(CO)_6] + \text{THF}$, so findet man für die Bruttoreaktion $2b + 7b + [W(CO)_5(thf)] \rightarrow 8b + [W(CO)_6] + \text{THF}$ eine Reaktionsenergie von -19 (-14) kJ mol^{-1} . Die treibende Kraft für die Durchreaktion zu **8b** scheint demnach die Bildung von $[W(CO)_6]$ zu sein^[24]. Die Weiterreaktion von **8b** unter CO-Eliminierung scheidet aus sterischen Gründen aus.

Die Bindungsverhältnisse in **2b** und in entsprechenden Komplexen wurden mit Hilfe des PESHO-Ansatzes^[25] (PESHO = pair of electron sharing hybrid orbitals) analysiert^[26]. Die $W \equiv P$ -Bindung in **2b** setzt sich aus einer d_{σ} - p_{σ} -Bindung und zwei d_{π} - p_{π} -Bindungen zusammen (Tabelle 4, Abb. 3); der d_{σ} - p_{σ} -Bindung sind nur geringe Beiträge des Wolfram-6s-Orbitals und des Phosphor-3s-Orbitals beigemischt (Abb. 3). Bei der Koordination von **2b** an einen σ -Acceptor, z. B. BH_3 , kommt es zur Ausbildung einer schwachen σ -Bindung zwischen P und B (Tabelle 4), wobei gleichzeitig die $W \equiv P$ -Bindung geringfügig verkürzt wird (vgl. die berechneten Werte in den Tabellen 1 und 2). Dieser Effekt kann mit der Zunahme der Beteiligung des Phosphor-3s-Orbitals an kovalenten Wechselwirkungen mit den Bindungspartnern gedeutet werden (Abb. 3). Die Reaktionsenergie für $2b + H_3B \cdot \text{THF} \rightarrow [(N_3N)WP \cdots BH_3] + \text{THF}$ berechnet sich im Rahmen der B-

Tabelle 4. Charakterisierung der Bindungsverhältnisse in **2b** und seinen Komplexen mit PESHOs. Für Erläuterungen zur Tabelle siehe Lit. [25]. In den Spalten 5–8 sind die zu den angegebenen Radien R gehörenden η_h -Werte eingetragen.

| Verb. | A | B | h | R _A , R _B [pm] | | | | [a] |
|---|----|------|---|--------------------------------------|------|------|------|------------------------------------|
| | | | | 60 | 80 | 100 | 120 | |
| 2b | W | P | 1 | 0.09 | 0.24 | 0.46 | 0.72 | d _σ -p _σ [b] |
| | | | 2 | 0.07 | 0.20 | 0.37 | 0.54 | d _σ -p _σ [b] |
| | | | 3 | 0.07 | 0.20 | 0.37 | 0.54 | d _σ -p _σ [b] |
| | | | 4 | 0.02 | 0.04 | 0.07 | 0.12 | [c] |
| [(N ₃ N)WP-BH ₃] | W | P | 1 | 0.09 | 0.22 | 0.40 | 0.67 | d _σ -p _σ [b] |
| | | | 2 | 0.07 | 0.20 | 0.37 | 0.54 | d _σ -p _σ |
| | | | 3 | 0.07 | 0.20 | 0.37 | 0.54 | d _σ -p _σ |
| | P | B[d] | 1 | 0.11 | 0.30 | 0.55 | 0.84 | σ |
| | | | 2 | 0.02 | 0.06 | 0.11 | 0.20 | π[e] |
| | | | 3 | 0.02 | 0.06 | 0.11 | 0.20 | π |
| 8b | W1 | P | 1 | 0.08 | 0.21 | 0.39 | 0.62 | d _σ -p _σ |
| | | | 2 | 0.07 | 0.19 | 0.36 | 0.52 | d _σ -p _σ |
| | | | 3 | 0.07 | 0.19 | 0.35 | 0.51 | d _σ -p _σ |
| | P | W2 | 1 | 0.06 | 0.16 | 0.28 | 0.44 | p _σ -d _σ |
| | | | 2 | 0.02 | 0.06 | 0.12 | 0.19 | p _σ -d _σ [f] |
| | | | 3 | 0.02 | 0.06 | 0.12 | 0.18 | p _σ -d _σ |

[a] Dominierender Delokalisierungstyp. [b] Siehe Abb. 3. [c] Das vierte PESHO zum Atopaa W,P weist eine deutlich reduzierte Elektronenzahl η_h auf. Dies bedeutet, daß das elektronische Verhalten in **2b** bezüglich W und P durch eine Dreifachbindung korrekt wiedergegeben wird. [d] Die $\eta_h(A, R_A, B, R_B)$ -Werte für A = P und B = S sind mit denen für A = P und B = W2 nicht direkt vergleichbar, da typische Valenzradien von W und B empirisch unterschiedlich sind (die PESHO-Analyse verwendet keine empirischen Daten). [e] Offensichtlich dominiert hier in der Elektronendelokalisierung zwischen P und B der σ-Charakter, da der Beitrag vom π-Typ um den Faktor 5 geringer ausfällt. [f] Der σ- und π-Delokalisierungsgrad zwischen P und W2 unterscheidet sich in **8b** um den Faktor 2.5. Daß sich **2b** hierbei als σ-Donor und π-Acceptor verhält, erfährt man aus dem Vergleich (hier nicht gezeigter) radialer Elektronendichten $\rho_r(r, l, m)$ in den Verbindungen **2b** und **8b**: In **2b** sind die s- und die p_σ-Dichte am Phosphor größer als in **8b**, während für die p_π-Dichte das umgekehrte Verhalten zu beobachten ist.

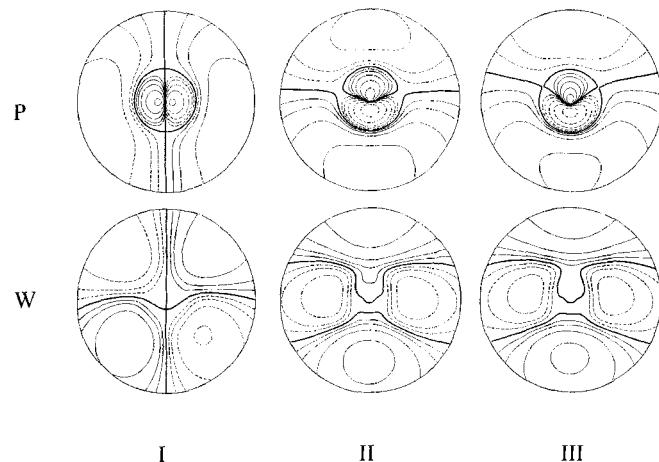


Abb. 3. PESHOs $|A, R_A, h\rangle$ und $|B, R_B, h\rangle$ mit $A = W$, $B = P$ und $R_A = R_B = 100$ pm (= Radien der abgebildeten Kreisscheiben) für die Verbindungen **2b** (I: $h = 2$; II: $h = 1$) und $[(N_3N)WP-BH_3]$ (III: $h = 1$). Die mit η_h multiplizierten Amplituden der PESHOs (vgl. Tabelle 4) sind als Konturliniendiagramme dargestellt. Die Knotenlinie (Null durchgang der Amplitude) ist jeweils fett hervorgehoben; die übrigen Konturlinien entsprechen Amplituden von ± 0.02 , ± 0.04 , ± 0.08 etc. (in $a_0^{-3/2}$). Die Atomkerne liegen im Zentrum der Kreisscheiben. Der Abstand von W und P ist maßstabsgerecht. Das Verhalten der inneren Noden der Wolfram-Valenzorbitale widerspricht vordergründigen Erwartungen, da es von der verwendeten Pseudopotentialnäherung bestimmt wird. Im übrigen spiegelt I eine typische p_σ-Bindung zwischen P und W wider, und der Vergleich von II mit III zeigt, wie der phosphorseitige s-Anteil an der p_σ-d_σ-Bindung bei der Koordination an BH₃ zunimmt.

P86(B3-LYP)/SVP-Näherung zu $-22(-2)$ kJ mol⁻¹; damit wäre der Borankomplex von **2b** deutlich weniger stabil als der [W(CO)₅]-Komplex, was auch unseren experimentellen Erfahrungen entspricht. Wahrscheinliche Ursache dafür ist die π-Ac-

ceptoreigenschaft des Liganden **2b**, die beispielsweise in der PESHO-Analyse von **8b** klar hervortritt (Tabelle 4). Da die W-P-π-Bindung dadurch geschwächt wird, ist der W-P-Abstand in **8b** 2.4 pm (berechnet) bzw. 4.0 pm (beobachtet) größer als in **2b**. Der Phosphidokomplex **2b** ist demnach durch ähnliche, wenn auch schwächer ausgeprägte Ligand-Eigenschaften wie CO gekennzeichnet.

Die zunehmende Beteiligung des Phosphor-3s-Orbitals an der W≡P-Bindung bei einer linearen Koordination von **2b** an einen σ-Acceptor sollte entsprechend dem Fermi-Kontakt-Term die ¹⁸³W, ³¹P-Kopplungskonstante vergrößern.

Experimentelles

2b, **6**: 103 mg (0.18 mmol) **1b** und 0.37 mmol LiE(SiMe₃)₂·2THF (E = P[27], As[28]) wurden in 10 mL Toluol 48 h bei 80 bzw. 110 °C gerührt. Die tiefrote Suspension wurde im Vakuum bis zur Trockene eingeengt und der Rückstand 2 × mit 40 mL Hexan extrahiert. Anschließend wurde im Vakuum das Lösungsmittel bis zur beginnenden Kristallisation entfernt, und bei -20 °C kristallisierte **2b** bzw. **6** in Form orangefarbener Würfel. Die Verbindungen können aus Et₂O umkristallisiert werden (**2b**: 67 mg, 65%; **6**: 53 mg, 48%).

8: 104 mg (0.18 mmol) **2b** wurden in 10 mL Toluol gelöst, mit 9 mL einer 0.02 M Lösung von [M(CO)₅(thf)] (M = Cr, W) in THF, hergestellt durch Bestrahlen von [M(CO)₅] in einer UV-Apparatur, versetzt und 60 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation entfernt, und bei -20 °C kristallisierten aus der tiefroten Lösung 81 mg **8a** (68%) bzw. 96 mg **8b** (74%) als rote Rauten aus.

Eingegangen am 18. Juni 1996 [Z9238]

Stichworte: Arsenidokomplexe · Komplexe mit Pnictidliganden · Phosphidokomplexe · Wolframverbindungen

- [1] M. Scheer, S. Gremler, E. Herrmann, U. Grünhagen, M. Dargatz, E. Kleinpeter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *600*, 203–210; M. Scheer, F. Uhlig, T. T. Nam, M. Dargatz, H.-D. Schädler, E. Herrmann, *ibid.* **1990**, *585*, 177–188; M. Scheer, S. Gremler, E. Herrmann, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 337–349; M. Scheer, S. Gremler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 471–475.
- [2] K. Schuster, Diplomarbeit, Universität Halle-Wittenberg, **1991**; M. Scheer, K. Schuster, J. Müller, E. Matern, unveröffentlicht.
- [3] K.-Y. Shih, K. Totland, S. W. Seidel, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12103.
- [4] Z. Duan, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1576–1578.
- [5] N. Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2184–2186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2044–2046.
- [6] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2181–2183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2042–2043.
- [7] M. Scheer, K. Schuster, T. A. Budzichowski, M. H. Chisholm, W. E. Streib, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1671–1672.
- [8] Highlight: M. Scheer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2151–2153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1997–1999. Über einen Teil der Ergebnisse wurde in einem Vortrag berichtet: M. Scheer, Vortrag auf dem 211. ACS Meeting, INOR 222, New Orleans, **1996**.
- [9] In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr wurde, beginnend bei Raumtemperatur und mit Temperaturerhöhung auf 60 und 80 °C, Reaktion (c) in [D₆]Toluol in Abständen von 2 h, später 8 h, insgesamt 48 h ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Geringe Mengen an **2b** und P(SiMe₃)₃ wurden bereits nach 2 h nachgewiesen. Die Zunahme an **2b** ging einer mit der Abnahme an LiP(SiMe₃)₂ und der Zunahme an P(SiMe₃)₃. Der Anteil an in Spuren vorhandenem HP(SiMe₃)₂, offensichtlich entstanden durch Hydrolyse an der Rohrwand beim Einfüllen der Probe, blieb dabei unverändert.
- [10] R. R. Schrock, Vortrag auf dem 211. ACS-Meeting (INOR 517), New Orleans, **1996**.
- [11] Die Reaktion wurde ³¹P-NMR-spektroskopisch zwischen -40 °C und Raumtemperatur verfolgt, wobei an Hand der Intensitäten der Produktsignale zu sehen war, daß die Komplexe **7** lediglich als Zwischenstufen auftreten und die Komplexe **8** mit zunehmender Temperatur und Zeit die Hauptprodukte werden. Nach ca. 48 h war die Bildung von **8** quantitativ.
- [12] IR (CH₂Cl₂): **8a**: $\bar{\nu} = 1912$ (st); **8b**: $\bar{\nu} = 1896$ (st) cm⁻¹; ¹H-NMR (250.133 MHz, C₆D₆, 298 K, TMS): **6**: $\delta = 3.54$ (t, 6 H, CH₂), 1.55 (t, 6 H, CH₂) 0.79 (s, 27 H, CH₃); **8b**: $\delta = 3.14$ (t, 6 H, CH₂), 1.60 (t, 6 H, CH₂) 0.64 (s); ¹³C-NMR (62.896 MHz, Toluol-[D₆]JTHF, 298 K): **6**: $\delta = 55.3$ (s, CH₂), 52.3 (s, CH₂), 6.9 (s, CH₃); ³¹P(¹H)-NMR (101.256 MHz, C₆D₆, 298 K, 85proz. H₃PO₄ ext.): **2b**: $\delta = 1077.6$, $^1J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P}) = 136$ Hz; **7a**: $\delta = 708.1$, $^1J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P}) = 442$, **7b**: $\delta = 662.6$, $^1J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P}) = 450$, 135; **8a**: $\delta = 728.1$, $^1J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P}) = 413$ Hz; **8b**: $\delta = 679.8$, $^1J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P}) = 426$, 151; EI-MS (70 eV; 100 °C): **6**: m/z (%): 618 (16) [M⁺], 603 (100) [M⁺ – CH₃];

- 8a** (140°C): m/z (%): 611 (6) $[(N_3N)W \equiv P \rightarrow Cr]^+$, 574 (7) $[(N_3N)W \equiv P]^+$, 559 (8) $[(N_3N)W \equiv P \cdot CH_3]^+$; **8b** (130°C): m/z (%): 758 (6) $[(N_3N)W \equiv P \rightarrow W]^+$, 574 (4) $[(N_3N)W \equiv P]^+$, 559 (6) $[(N_3N)W \equiv P \cdot CH_3]^+$.
- [13] R. R. Schrock, persönliche Mitteilung; J. A. Johnson-Carr, N. Zanetti, R. R. Schrock, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [14] Daten zu den Röntgenstrukturanalysen: übereinstimmende Angaben: IPDS der Firma Stoe; $Mo_{K\alpha}$ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), $T = 200(1) \text{ K}$, es wurden keine Absorptionskorrekturen durchgeführt; Lösung mit Direkten Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und mit dem Reitermodell isotrop verfeinert. **1b**: $C_{15}H_{39}ClN_4Si_3W$, $M_r = 579.07$, Kristallgröße $0.30 \times 0.18 \text{ mm}^3$, kubisch, Raumgruppe $P\bar{a}3$ (Nr. 205); $a = 17.220(2) \text{ \AA}$, $Z = 8$, $V = 5106.2(10) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.507 \text{ Mgm}^{-3}$, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 47.76 \text{ cm}^{-1}$, 1687 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$), davon 1494 beobachtet mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$; 76 Parameter, $R1 = 0.0340$, $wR2 = 0.0958$. – **6**: $C_{15}H_{39}AsN_4Si_3W$, $M_r = 618.54$, Kristallgröße $0.38 \times 0.38 \times 0.15 \text{ mm}^3$, kubisch, Raumgruppe $P\bar{a}3$ (Nr. 205); $a = 17.255(2) \text{ \AA}$, $Z = 8$, $V = 5137.4(10) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.599 \text{ Mgm}^{-3}$, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 59.21 \text{ cm}^{-1}$, 2080 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$), 1785 beobachtete Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$; 76 Parameter, $R1 = 0.0402$, $wR2 = 0.1063$. – **8b**: $C_{34}H_{78}O_4P_2Si_6N_8W_3 \cdot 2C_7H_8$, $M_r = 1629.34$, Kristallgröße $0.2 \times 0.08 \times 0.08 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2(1)/n$ (Nr. 14); $a = 11.587(2)$, $b = 16.700(3)$, $c = 16.971(3) \text{ \AA}$, $\beta = 97.21(3)^\circ$, $Z = 2$, $V = 3258(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.661 \text{ Mgm}^{-3}$, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 54.87 \text{ cm}^{-1}$, 6088 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$), 4939 beobachtete Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$; 294 Parameter, $R1 = 0.0487$, $wR2 = 0.1278$. – Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit den Programmen SHELXS-86[29], SHELXL-93[29] und Schakal-92. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-405518, CSD-405519 und CSD-405520 angefordert werden.
- [15] F. A. Cotton, D. J. Dahrensbourg, B. W. S. Kolthammer, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4440–4442.
- [16] E. Fluck, P. Kuhn, A. Müller, H. Bögge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *567*, 13–22.
- [17] Die Strukturompflizierungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE in der RI-J-Näherung durchgeführt (K. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660). Wegen der Definition des B-P86-Dichtefunktionalen siehe A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822; *ibid.* **1986**, *34*, 7046. Das Akronym SVP bezeichnet TURBOMOLE-Split-Valence Basissätze, die um je einen Satz von Polarisationsfunktionen erweitert wurden. Vgl. A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571. Für die Elemente W und Sb wurden quasirelativistische Pseudopotentielle eingesetzt (D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123; A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431). Die zugehörigen SVP-Basissätze, für W und Sb optimiert von F. Weigend, K. Eichhorn und R. Ahlrichs, sind noch unveröffentlicht.
- [18] Auch mit der MP2/SVP-Näherung (zweite Ordnung der Moller-Plesset-Störungstheorie) wird diese Bindung deutlich zu lang erhalten ($SiMe_3$ in **2b** durch Me ersetzt).
- [19] D_2 -symmetrisches $(LiE(SiMe_3)_2)_2$, entsprechend den Strukturen von $[LiP(SiMe_3)_2(thf)]_2$ (vgl. G. Becker, H.-M. Hartmann, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 9–22) und $[LiAs(SiMe_3)_2(dme)]_2$ im Kristall (vgl. G. Becker, C. Witthauer, *ibid.* **1982**, *492*, 28–36). In der analogen Antimonverbindung sind die Koordinationsverhältnisse zwar ähnlich, doch anstelle eines Dimers liegt ein Polymer vor (vgl. G. Becker, A. Münch, C. Witthauer, *ibid.* **1982**, *492*, 15–27).
- [20] Tatsächlich fällt $LiCl$ bei der Reaktion (c) als Festkörper an.
- [21] Der Energieunterschied zwischen Hexamer und Tetramer wird zu 4.5 kJ pro mol Li_3SiMe_3 berechnet (B-P86/SVP). Vom Hexamer ist eine Kristallstrukturanalyse bekannt: T. F. Schaaf, W. Butler, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7593–7594; W. H. Ilsley, T. F. Schaaf, M. D. Glick, J. P. Oliver, *ibid.* **1980**, *102*, 3769–3774.
- [22] Solange Solvatation und Aggregation der Lithiumverbindungen bei Edukten und Produkten in ähnlicher Weise berücksichtigt sind, wird die berechnete Reaktionsenergie durch solche Effekte wenig beeinflusst. Insbesondere sollten relative Reaktionsenergien für die möglichen Pnictid-Liganden E zuverlässig sein, da sich Fehler betreffend die Lithiumaggregation dann noch besser kompensieren.
- [23] Für eine kompakte Definition des B3-LYP-Dichtefunktionalen siehe C. W. Bauschlicher, H. Partridge, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 277. Unsere entsprechenden Rechnungen wurden mit TURBOMOLE ausgeführt (R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölbel, *ibid.* **1989**, *162*, 165; O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346).
- [24] M. Scheer, C. Troitzsch, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1395–1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1377–1379; M. Scheer, U. Becker, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **1994**, *93*–94, 391–392; M. Scheer, C. Troitzsch, L. Hilfert, M. Dargatz, E. Kleinpeter, P. G. Jones, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 251–257; M. Scheer, U. Becker, J. C. Huffman, M. H. Chisholm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, C1–C3.
- [25] M. Häser, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7311–7325. Ein PESHO ist ein Paar atomar lokalisierte Hybridorbitale $|A, R_A; \tilde{h}\rangle$ und $|B, R_B; \tilde{h}\rangle$. Atomar lokalisiert heißt hier, daß die Funktionen $|A, R_A; \tilde{h}\rangle$ und $|B, R_B; \tilde{h}\rangle$ vollständig innerhalb der Räden R_A bzw. R_B bezüglich der Atomkerne A bzw. B liegen. PESHOs werden so bestimmt, daß sie folgende Bedingung erfüllen: Die Elektronendelokalisierung zwischen den atomaren Umgebungen der Kerne A und B soll durch möglichst wenige PESHOs ($h = 1, 2, 3, \dots$) möglichst vollständig beschrieben werden (im Sinne einer Approximation des Einelektronendichtoperators). Dabei ist jedes PESHO ($|A, R_A; \tilde{h}\rangle$, $|B, R_B; \tilde{h}\rangle$) durch eine Zahl $\eta_{\tilde{h}}(A, R_A; B, R_B)$ mit $0 \leq \eta_{\tilde{h}}(A, R_A; B, R_B) \leq 2$ der zwischen $|A, R_A; \tilde{h}\rangle$ und $|B, R_B; \tilde{h}\rangle$ delokalisierten Elektronen charakterisiert. Die Zahl der zu einem Atopaar A, B existierenden PESHOs mit signifikant von Null verschiedenen Werten $\eta_{\tilde{h}}(A, R_A; B, R_B)$ weist also auf die Zahl der kovalenten Bindungen zwischen A und B hin; die Zahlenwerte $\eta_{\tilde{h}}$ definieren das Ausmaß des entsprechenden Delokalisierungssphänomens. In Tabelle 4 angegeben sind die $\eta_{\tilde{h}}(A, R_A; B, R_B)$ -Werte für $R_A = R_B = 60, 80, 100$ und 120 pm .
- [26] Der bindungstheoretischen Analyse wurden die Kohn-Sham-Orbitale aus den B-P86/SVP-Rechnungen zugrunde gelegt. Rückschlüsse auf die Art der Elektronendelokalisierung mögen dann nur insoweit akzeptabel sein, als elektronische Korrelationen von untergeordneter Bedeutung sind.
- [27] F. Uhlig, S. Gremler, M. Dargatz, M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *606*, 105–108.
- [28] G. Becker, G. Gutekunst, H.-J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *462*, 113–129.
- [29] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, **1986**; *SHELXL-93*, Universität Göttingen, **1993**.

Große Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen: Synthese der Schwefelimid S_nNH ($n = 8, 9, 11$) und Strukturen von S_8NH und S_9NH^{**}

Ralf Steudel*, Klaus Bergemann, Jürgen Buschmann und Peter Luger

Schwefelhomocyclen S_n wurden in großer Zahl rein hergestellt (mit $n = 6–13, 15, 18, 20$) und in den meisten Fällen röntgenstrukturanalytisch charakterisiert^[1, 2]. Auch die Strukturen von Verbindungen mit S_nC -Ringen ($n = 2, 5–8, 11$) als Grundgerüst sind bekannt^[3]. Von den denkbaren stickstoffhaltigen S_nN -Ringen ist bisher nur S_7NH bekannt, das einen dem S_8 ähnlichen kronenförmigen Ring^[4] bildet und von dem viele organisch substituierte Derivate S_nNR hergestellt wurden^[5]. Bis-her wurden weder S_5NH , S_6NH noch $S_{11}NH$ hergestellt noch in Reaktionsgemischen identifiziert, was wahrscheinlich an fehlenden Synthesemethoden liegt. Es wurde auch vermutet, daß andere als achtgliedrige Ringe in Gegenwart von basischen N-Atomen nicht existenzfähig sein würden, da z. B. Ammoniak und Amine die Umwandlung von S_6 , S_7 und S_{12} in S_8 katalysieren. Wir berichten hier über die Herstellung der neuen Schwefelimide S_8NH , S_9NH und $S_{11}NH$ unter Verwendung des kürzlich von uns hergestellten Titanocenkomplexes $[Cp_2Ti(\mu-S_2)(\mu-S_5)NH]$ **I** ($Cp = \eta^5-C_5H_5$), der aus $[Cp_2Ti(CO)_2]$ und S_7NH

* Prof. Dr. R. Steudel, Dr. K. Bergemann
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Sekr. C 2
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/3142-6519
E-mail: steudel@wap0204.chem.tu-berlin.de

Dr. J. Buschmann, Prof. Dr. P. Luger
Institut für Kristallographie der Freien Universität
Takustraße 6, D-14195 Berlin

** Schwefelverbindungen, 196. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Deutschen Akademischen Austauschdienst und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 195. Mitteilung: Lit. [1].