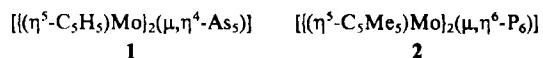


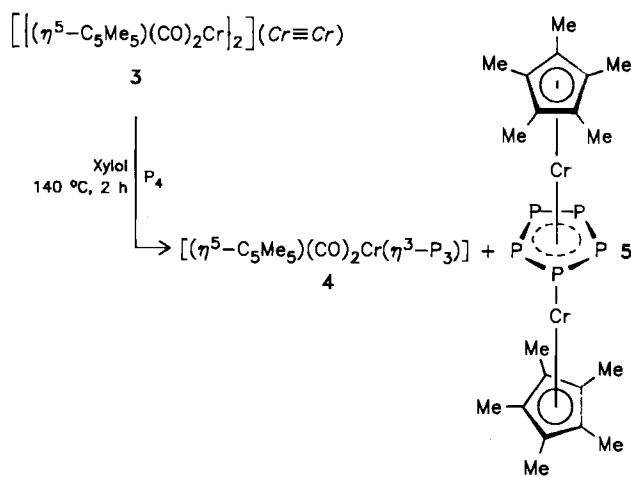
## **cyclo-P<sub>5</sub> als Komplexligand – das Phosphor-Analogen des Cyclopentadienylliganden\*\***

*Von Otto J. Scherer\*, Joachim Schalb,  
Gotthelf Wolmershäuser, Wolfgang Kaim und Renate Groß  
Professor Rolf Appel zum 65. Geburtstag gewidmet*

Die kürzlich geglückte Stabilisierung von *cyclo*-As<sub>5</sub> und *cyclo*-P<sub>6</sub> („Hexaphosphabenzol“) als Brückenligand („Mit-teldeck“) in den Tripeldecker-Komplexen 1<sup>[1]</sup> bzw. 2<sup>[2]</sup> ließ hoffen, daß auch *cyclo*-P<sub>5</sub> auf ähnliche Weise stabilisiert werden kann<sup>[3]</sup>.



Setzt man in Analogie zur Synthese von **2** den Cr<sub>2</sub>-Komplex **3** mit P<sub>4</sub> um, dann kann man neben Spuren des gelben  $\eta^3$ -P<sub>3</sub>-Komplexes **4** den  $\mu, \eta^5$ -P<sub>5</sub>-Tripletdecker-Komplex **5** als schwarzrote, metallisch glänzende Kristalle (Zers. > 250°C) isolieren<sup>[4, 17]</sup>.



**5<sup>[4]</sup>**, das sich in Pentan wenig, in Benzol und Dichlormethan mäßig löst (die Lösungen sind sehr luftrandsam), ist ein paramagnetischer Tripeldecker-Komplex<sup>[5]</sup>. Mit 27 Valenzelektronen ( $3 \times 5$  und  $2 \times 6$ ) schließt **5** eine Lücke, denn bisher waren nur Beispiele mit 26 und 28 bis 34 Valenzelektronen bekannt<sup>[6, 16]</sup>. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (200 MHz, 293 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS int.) wird ein breites Signal (Halbwertsbreite = 30 Hz) bei  $\delta = -7.1$  (paramagnetische Verschiebung), im  $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum (80.82 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) ein scharfes Singulett bei  $\delta = -290.5$  beobachtet ( $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (50.28 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , TMS int.):  $\delta = 80.4$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ),  $-2.2$  (s,  $\text{CH}_3$ )). Im Massenspektrum<sup>[7]</sup> ist die Linie des Molekülions die intensitätsstärkste.

Der Paramagnetismus ( $S = 1/2$ ) von **5** lässt sich ESR-spektroskopisch bei Raumtemperatur nachweisen. Unter hochauflösenden Bedingungen erhält man ein relativ schmales, unstrukturiertes Signal<sup>[7]</sup>, aus dem als obere Grenzwerte für die Kopplungskonstanten  $a(^1\text{H}) \leq 0.15 \text{ mT}$ ,

$a(^{31}\text{P}) \leq 0.5 \text{ mT}$  und  $a(^{53}\text{Cr}) \leq 0.9 \text{ mT}$  abgeschätzt werden können. Im Hinblick auf Vergleichsverbindungen<sup>[8, 9]</sup> bedeutet dies einerseits, daß sich der  $\text{P}_5$ -Ring in einer Knotenebene des einfach besetzten Molekülorbitals befindet<sup>[12]</sup> (vgl. das gut aufgelöste  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum), andererseits wird die für einkernige paramagnetische  $\text{Cr}^1$ -Sandwichkomplexe beobachtete Aufspaltung von ca.  $1.8 \text{ mT}$ <sup>[9]</sup> durch das Isotop  $^{53}\text{Cr}$  ( $I = 3/2$ , 9.54% natürliche Häufigkeit) deutlich unterschritten, zumindest halbiert. Dies war bei gleichmäßiger Aufteilung des ungepaarten Elektrons zwischen den beiden Chromzentren zu erwarten<sup>[10]</sup>. 5 lässt sich mithin als ein delokalisierte, gemischtwertiger Komplex der Klasse III<sup>[11]</sup> auffassen, in dem zwei äquivalente Chromzentren der Oxidationsstufe +1.5 ( $\text{d}^4/\text{d}^5$ -System) durch eine *cyclo-P<sub>5</sub>*-Brücke ( $\text{P}_5^{\ominus} \triangleq \text{C}_5\text{H}_5^{\ominus}$ ) verbunden sind.

Die ESR-Ergebnisse und das Verhältnis  $g_{\parallel} > g_{\perp} \approx g_{\text{Elektron}}^{[10]}$  stehen in Einklang mit Resultaten von MO-Rechnungen an Tripeldecker-Komplexen<sup>[12a, b]</sup>; es befinden sich neun Elektronen ( $d^4/d^5$ ) in den überwiegend metallzentrierten bindenden Orbitalen  $e'_2(\delta)$ ,  $e''_2(\delta)$ ,  $a'_1(\sigma)$  und  $a''_2(\sigma)$ , so daß für 5 ein nicht-entarteter Grundzustand  ${}^2A_1$  angenommen werden kann.

Elektrochemische Untersuchungen am 27-Valenzelektronensystem **5** (vgl. dazu [5, 16]) ergaben je eine reversible Einelektronen-Oxidations- und -Reduktionsstufe<sup>[7]</sup> zum 26-Valenzelektronen-Kation **5**<sup>+</sup> bzw. zum 28-Valenzelektronen-Anion **5**<sup>-</sup>; aus  $E_{\text{ox}} = +0.07 \text{ V}$  und  $E_{\text{red}} = -0.97 \text{ V}$  errechnet sich eine Komproportionierungskonstante  $K_c$  von  $4 \cdot 10^{17}$ .

Die Genauigkeit der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[13]</sup> wird durch die kristallographisch bedingte Fehlordnung eines der beiden unabhängigen Moleküle (Molekül 2) sowie die starke Anisotropie der Temperatursfaktoren der P-Atome gemindert. Hinzu kommt, daß die Zahl der als beobachtet eingestuften Reflexe (2126) im Vergleich zur Zahl der zu bestimmenden Atome niedrig und eine anisotrope Verfeinerung der Temperatursfaktoren der C-Atome deshalb nicht sinnvoll ist. Damit ist eine detaillierte Diskussion der in Abbildung 1 angegebenen Bindungslängen und -winkel nicht angeraten. Eine Verfeinerung der Struktur in den ebenfalls denkbaren, azentrischen Raumgruppen  $P2/n$  und  $P2_1$  führte nicht zum gewünschten Erfolg.

Mit den drei planaren, parallelen Fünfringen (Abb. 1) weist **5** eine ähnliche Konformation auf wie der Tripeldecker-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}]_2(\mu,\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^{6+}$ <sup>[14]</sup>. Im Gegensatz zu **1** (As<sub>5</sub>-Mitteldeck), bei dem aufgrund der großen Unterschiede in den As-As-Bindungslängen (2.389(2)–2.762(3) Å) eine  $\mu,\eta^4$ -Koordination des Fünfringes diskutiert wird, ist die  $\mu,\eta^5$ -Koordination des Fünfrings in **5** wahrscheinlich.

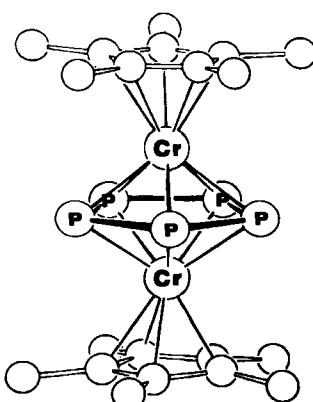


Abb. 1. Struktur von **5** (Molekül 1) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P-P 2.15(2)-2.21(2), P-Cr 2.29(1)-2.32(1), Cr-Cr 2.727(5); P-P 107.3(6)-108.9(6), Winkelsumme 540, Cr-P-Cr 72.2(3)-72.7(3). Die entsprechenden Werte von Molekül 2 unterscheiden sich nicht signifikant.

[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. J. Schwalb, Dr. G. Wolmershäuser [\*]  
Fachbereich Chemie der Universität

Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

HhV-D02 Dr. W. Kain, Dipl.-Chem. K. Grot  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

### Röntgen-Strukturanalyse

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

tiert wird<sup>[1]</sup>, bildet bei **5** der P<sub>5</sub>-Ring ein reguläres Fünfeck (vgl. dazu die fünfeckigen Röhren aus Phosphoratomen im Hittorfischen Phosphor und den davon ableitbaren Polyphosphiden<sup>[15]</sup>); der Mittelwert der P-P-Bindungslängen unterscheidet sich nur unwesentlich von dem des P<sub>6</sub>-Mitteldecks bei **2**<sup>[2]</sup>, und er liegt in einer Größenordnung, die auch bei den durch triphos-Liganden (triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan) stabilisierten Tripeldecker-Komplexen mit  $\mu,\eta^3\text{-P}_3$ -Brücke gefunden wurde<sup>[16]</sup>.

Eingegangen am 31. Oktober,  
ergänzte Fassung am 30. Dezember 1985 [Z 1516]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4727.
- [2] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **97** (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 351.
- [3] Vgl. dazu die theoretischen Untersuchungen über N<sub>9</sub><sup>0</sup>, [(N<sub>9</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>]<sup>0</sup>, [(N<sub>9</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub>] und [(N<sub>9</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>]<sup>0</sup> (M. T. Nguyen, M. Sana, G. Leroy, J. Elguero, *Can. J. Chem.* **61** (1983) 1435; M. T. Nguyen, M. A. McGinn, A. F. Hegarty, J. Elguero, *Polyhedron* **4** (1985) 1721) und P<sub>9</sub><sup>0</sup> (N. C. Baird, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 341); massenspektrometrischer Nachweis von P<sub>9</sub><sup>0</sup> (aus rotem Phosphor bei ca. 325°C, Negativionen-Massenspektrometrie): T. Snodgrass, J. V. Coe, C. B. Freidhoff, K. M. Mc. Hugh, K. H. Bowen, *Chem. Phys. Lett.* **122** (1985) 352.
- [4] *Arbeitsvorschrift*: 3.5 g (15.9 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub> und 2.9 mL (16.6 mmol) Pentamethylcyclopentadien werden in 130 mL Xylool 60 h unter Rückfluß gerührt. Zu dieser Lösung gibt man bei Raumtemperatur 2.0 g (16.1 mmol) P<sub>4</sub> und erwärmt 2 h zum leichten Sieden. Die schwarzbraune Lösung wird dekantiert und der Rückstand zweimal mit je 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die Xylool-Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Extrakte sowie 10 g Aluminiumoxid (basisch, 2% H<sub>2</sub>O) dazugegeben und im Ölumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die Chromatographie (Säule: 2 cm × 35 cm, Aluminiumoxid (basisch, 2% H<sub>2</sub>O)) wird mit Pentan als Lösungsmittel gestartet. Aus einer schwach gelben Phase, die von der folgenden breiten, dunkelbraunen nur sehr schwer abzutrennen ist, erhält man **4** (Ausbeute 10 mg, 0.2%, bezogen auf Cr(CO)<sub>6</sub>; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -269.7$  (s); IR (*n*-Heptan):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1975$  (vs), 1928 (vs) cm<sup>-1</sup>). Aus der dunkelbraunen Fraktion, eluiert mit Pentan/Toluol (10:1), gewinnt man nach Einengen und Umkristallisieren aus Toluol schwarzrote Kristalle von **5** (Ausbeute 350 mg, 8.3%).
- [5] Vgl. dazu: J. Edwin, M. Bochmann, M. C. Böhm, D. E. Brennan, W. E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadeohl, J. Weiss, U. Zenneck, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2582 sowie [1], [12b] und [16].
- [6] W. Siebert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 943.
- [7] EI-MS (100 eV, 220°C): *m/z* 529 ( $M^+$ ,  $I_{\text{rel.}} = 100\%$ ), 467 ( $M^+ - 2\text{P}$ , 17%) sowie weitere intensitätsschwächere Linien. ESR: Verdünnte Lösung in Toluol (25°C), Peak-Peak-Abstand 1.2 mT, Abschätzung der Kopplungskonstanten durch Computersimulation,  $g_{\text{iso}} = 2.022$ ;  $g_{\parallel} = 2.054$ ,  $g_{\perp} = 2.006$  (−150°C, Toluol). Cyclovoltammetrie: CH<sub>3</sub>CN, 0.1 M *n*Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>; Glaskohlenstoffelektrode gegen gesättigte Kalomelelektrode.
- [8] Vgl. dazu das Dibenzophosphol-Dianionradikal: W. Kaim, P. Hänel, H. Bock, *Z. Naturforsch.* **B37** (1982) 1382.
- [9] C. Elschenbroich, E. Bilger, J. Koch, J. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4297.
- [10] Vgl. Untersuchungen an Mn<sup>II</sup>/Mn<sup>I</sup>-gemischtwertigen Komplexen: R. Groß, W. Kaim, *Angew. Chem.* **97** (1985) 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 856; *Inorg. Chem.* **25** (1986), im Druck.
- [11] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Radiochem.* **10** (1967) 248.
- [12] a) J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3219; b) P. T. Chesky, M. B. Hall, *ibid.* **106** (1984) 5186 sowie [3].
- [13] **5**:  $P_{21n}$ ,  $a = 8.347(2)$ ,  $b = 31.600(3)$ ,  $c = 14.203(2)$  Å,  $\beta = 95.59(2)^\circ$ ,  $Z = 6$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.414 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 4087 unabhängige Reflexe ( $M_{\text{OKa}}$ ,  $2\theta \leq 46^\circ$ ), davon 2126 beobachtet mit  $F_{\text{obs}}^2 \geq 3.0\sigma(F_{\text{obs}}^2)$ , 214 Parameter,  $R = 0.108$ ,  $R_w = 0.123$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51655, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] E. Dubler, M. Textor, H.-R. Oswald, A. Salzer, *Angew. Chem.* **86** (1974) 125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 135; H. Werner, *ibid.* **89** (1977) 1, **16** (1977) 1.
- [15] H. G. von Schnering in A. L. Rheingold: *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, Elsevier, Amsterdam 1977, S. 317; *Angew. Chem.* **93** (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 33.

[16] M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **94** (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 330.

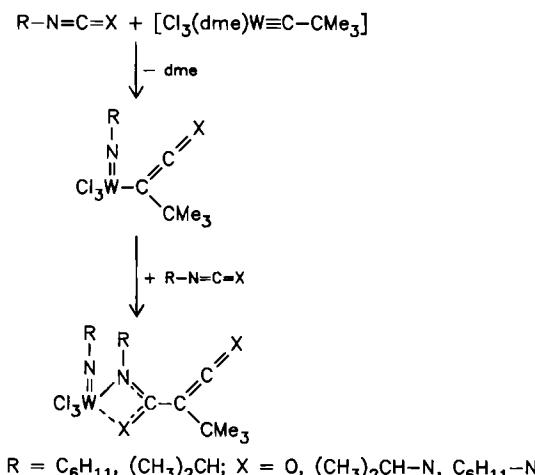
[17] Anmerkung bei der Korrektur (26. Februar 1986): Aus  $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{CO})_3\text{Cr}_2](\text{Cr}-\text{Cr})$  und P<sub>4</sub> erhält man analog  $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Cr}]_2(\mu,\eta^3\text{-P}_3)$ , R = CH<sub>3</sub> (Ausbeute: ca. 15%; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = -283$  (s)) und R = H (ca. 20% (eluiert mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>);  $\delta = -285$  (s)).

## Der Schrock-Carbinkomplex $[\text{Cl}_3(\text{dme})\text{W} \equiv \text{CCMe}_3]$ , ein hochaktiver Katalysator für die Metathese von Alkenen\*\*

Von Karin Weiss\*

Fischer-Carbinkomplexe wie *trans*-Carbin(tetracarbonyl)(halogeno)wolfram wurden bereits 1976 von Fischer et al. als Katalysatoren für die ringöffnende Metathese von Cycloolefinen eingesetzt. Als Cokatalysatoren wurden Metallchloride, z. B. TiCl<sub>4</sub>, WCl<sub>6</sub> oder SnCl<sub>4</sub>, verwendet<sup>[1]</sup>. Katz et al. untersuchten 1984 die Aktivität von Fischer-Carbinkomplexen bei dieser Reaktion ohne Zusatz von Metallhalogeniden. Die Carbinkomplexe zeigten bei Raumtemperatur (Zersetzungstemperatur) geringe Aktivität, die sich jedoch in Gegenwart von Sauerstoff deutlich erhöhte<sup>[2]</sup>. Auch bei Metathesen mit anderen Übergangsmetallkatalysatoren wird Sauerstoff als Cokatalysator zugesetzt<sup>[3]</sup>. Daß bei der Metathese von Cycloolefinen mit Fischer-Carbinkomplexen die Cokatalysatoren einen entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsablauf haben, ergibt sich aus der Stereochemie der gebildeten Polymere. Mit dem gleichen Carbinkomplex entsteht z. B. aus Cyclopenten nach Fischer et al.<sup>[1]</sup> ein Poly-1-pentenyl, das überwiegend *trans*-Doppelbindungen enthält, nach Katz et al.<sup>[2]</sup> dagegen eines mit vorwiegend *cis*-Doppelbindungen (Anteil: 70%).

Von Schrock-Carbinkomplexen sind Metathesen der W≡C-Bindung mit Alkenen<sup>[4]</sup> und Nitrilen<sup>[5]</sup> bekannt. Daneben gelang vor kurzem die Metathese W≡C-Bindung von  $[\text{Cl}_3(\text{dme})\text{W} \equiv \text{CCMe}_3]$  (dme = Dimethoxyethan) mit C≡N-Bindungen von Isocyanaten<sup>[7]</sup> und Carbodiimiden<sup>[8]</sup>. Dabei entstehen primär Wolframkomplexe mit einem Imdiliganzen und einem einfach gebundenen Ketenyli-(X = O) oder Ketenimidoliganden (X = NR). In die W-C-Bindung wird dann ein weiteres Molekül des Heteroallens inseriert (siehe Schema 1).



Schema 1.

[\*] Dr. K. Weiss

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 3008, D-8580 Bayreuth

[\*\*] Untersuchungen von Polymerisations- und Metathesereaktionen, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: [7].