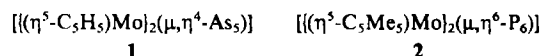


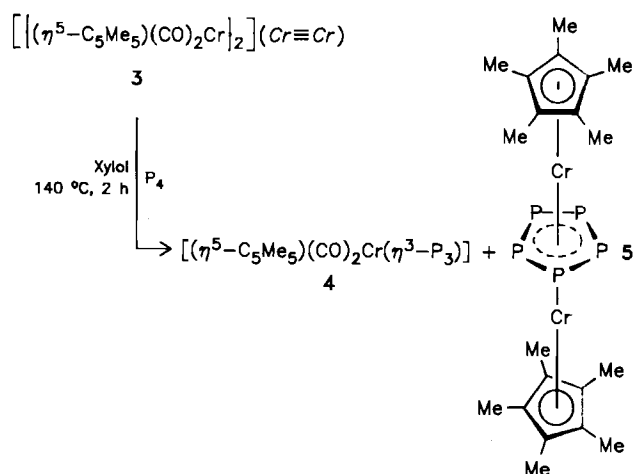
cyclo-P₅ als Komplexligand – das Phosphor-Analogon des Cyclopentadienylliganden**

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

Die kürzlich geglückte Stabilisierung von cyclo-As₅ und cyclo-P₆ („Hexaphosphabenzol“) als Brückenligand („Mitteldeck“) in den Tripeldecker-Komplexen **1**^[1] bzw. **2**^[2] ließ hoffen, daß auch cyclo-P₅ auf ähnliche Weise stabilisiert werden kann^[3].



Setzt man in Analogie zur Synthese von **2** den Cr₂-Komplex **3** mit P₄ um, dann kann man neben Spuren des gelben η⁵-P₃-Komplexes **4** den μ,η⁵-P₅-Tripeldecker-Komplex **5** als schwarzrote, metallisch glänzende Kristalle (Zers. > 250°C) isolieren^[4,17].



5^[4], das sich in Pentan wenig, in Benzol und Dichlormethan mäßig löst (die Lösungen sind sehr luftempfindlich), ist ein paramagnetischer Tripeldecker-Komplex^[5]. Mit 27 Valenzelektronen (3 × 5 und 2 × 6) schließt **5** eine Lücke, denn bisher waren nur Beispiele mit 26 und 28 bis 34 Valenzelektronen bekannt^[6,16]. Im ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, 293 K, CDCl₃, TMS int.) wird ein breites Signal (Halbwertsbreite = 30 Hz) bei δ = −7.1 (paramagnetische Verschiebung), im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (80.82 MHz, [D₆]Benzol, 85proz. H₃PO₄ ext.) ein scharfes Singulett bei δ = −290.5 beobachtet (¹³C{¹H}-NMR (50.28 MHz, [D₆]Benzol, TMS int.): δ = 80.4 (s, C₅Me₅), −2.2 (s, CH₃)). Im Massenspektrum^[7] 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^[7], aus dem als obere Grenzwerte für die Kopplungskonstanten $a(^1\text{H}) \leq 0.15$ mT,

$a(^{31}\text{P}) \leq 0.5$ mT und $a(^{53}\text{Cr}) \leq 0.9$ mT abgeschätzt werden können. Im Hinblick auf Vergleichsverbindungen^[8,9] bedeutet dies einerseits, daß sich der P₅-Ring in einer Knotenebene des einfach besetzten Molekülorbitals befindet^[12] (vgl. das gut aufgelöste ³¹P-NMR-Spektrum), andererseits wird die für einkernige paramagnetische Cr^I-Sandwichkomplexe beobachtete Aufspaltung von ca. 1.8 mT^[9] durch das Isotop ⁵³Cr (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^[10]. **5** läßt sich mithin als ein delokalisierte, gemischtwertiger Komplex der Klasse III^[11] auffassen, in dem zwei äquivalente Chromzentren der Oxidationsstufe +1.5 (d⁴/d⁵-System) durch eine cyclo-P₅-Brücke (P₅ ≡ C₅H₅[−]) 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^[12a,b]; es befinden sich neun Elektronen (d⁴/d⁵) in den überwiegend metallzentrierten bindenden Orbitalen e₂' (δ), e₂'' (δ), a₁' (σ) und a₂'' (σ), so daß für **5** ein nicht-entarteter Grundzustand ²A₁ angenommen werden kann.

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

Die Genauigkeit der Röntgen-Strukturanalyse^[13] wird durch die kristallographisch bedingte Fehlordnung eines der beiden unabhängigen Moleküle (Molekül **2**) sowie die starke Anisotropie der Temperaturfaktoren der P-Atome gemindert. Hinzu kommt, daß die Zahl der als beobachtet eingestuft Reflexe (2126) im Vergleich zur Zahl der zu bestimmenden Atome niedrig und eine anisotrope Verfeinerung der Temperaturfaktoren 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 P2₁/n und P2₁ führte nicht zum gewünschten Erfolg.

Mit den drei planaren, parallelen Fünfringen (Abb. 1) weist **5** eine ähnliche Konformation auf wie der Tripeldecker-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}]_2(\mu, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ^[14]. Im Gegensatz zu **1** (As₅-Mitteldeck), bei dem aufgrund der großen Unterschiede in den As-As-Bindungslängen (2.389(2)–2.762(3) Å) eine μ,η⁴-Koordination des Fünfringes disku-

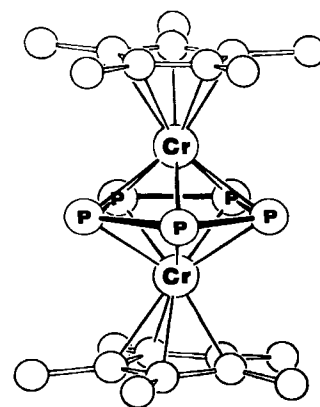


Abb. 1. Struktur von **5** (Molekül **1**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P–P 2.15(2)–2.21(2), P–Cr 2.29(1)–2.32(1), Cr–Cr 2.727(5); P–P–P 107.3(6)–108.9(6), Winkelsumme 540, Cr–P–Cr 72.2(3)–72.7(3). Die entsprechenden Werte von Molekül **2** unterscheiden sich nicht signifikant.

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. J. Schwalb, Dr. G. Wolmershäuser [*]
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Priv.-Doz. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. R. Groß
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^[1], bildet bei 5 der P₅-Ring ein reguläres Fünfeck (vgl. dazu die fünfeckigen Röhren aus Phosphoratomen im Hittorfischen Phosphor und den davon ableitbaren Polyphosphiden^[15]); der Mittelwert der P-P-Bindungslängen unterscheidet sich nur unwesentlich von dem des P₆-Mitteldecks bei 2^[2], und er liegt in einer Größenordnung, die auch bei den durch triphos-Liganden (triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan) stabilisierten Tripel-decker-Komplexen mit μ, η^3 -P₃-Brücke gefunden wurde^[16].

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 N₃², [(N₃)Fe(CO)]⁺, [(N₃)Mn(CO)]⁺ und [(N₃)Cr(CO)]⁺ (M. T. Nguyen, M. Sana, G. Leroy, J. Elguéro, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 1435; M. T. Nguyen, M. A. McGinn, A. F. Hegarty, J. Elguéro, *Polyhedron* 4 (1985) 1721) und P₃² (N. C. Baird, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 341); massenspektrometrischer Nachweis von P₃² (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)₆ und 2.9 mL (16.6 mmol) Pentamethylcyclopentadien werden in 130 mL Xylol 60 h unter Rückfluß gerührt. Zu dieser Lösung gibt man bei Raumtemperatur 2.0 g (16.1 mmol) P₄ und erwärmt 2 h zum leichten Sieden. Die schwarzbraune Lösung wird dekantiert und der Rückstand zweimal mit je 10 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Die Xylol-Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, CH₂Cl₂-Extrakte sowie 10 g Aluminiumoxid (basisch, 2% H₂O) dazugegeben und im Ölpumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die Chromatographie (Säule: 2 cm × 35 cm, Aluminiumoxid (basisch, 2% H₂O)) 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)₆; ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -269.7 (s); IR (n-Heptan): ν(CO) = 1975 (vs), 1928 (vs) cm⁻¹). Aus der dunkelbraunen Fraktion, eluiert mit Pentan/Toluol (10:1), gewinnt man nach Einengen und Umkristallisieren aus Toluol schwarze 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. Peblar, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadepohl, 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_{rel} = 100%), 467 (M⁺ - 2 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_{iso} = 2.022; g_{||} = 2.054, g_⊥ = 2.006 (-150 °C, Toluol). Cyclovoltammetrie: CH₃CN, 0.1 M nBu₄NClO₄; Glaskohlenstoffelektrode gegen gesättigte Kalomelektrode.
- [8] Vgl. dazu das Dibenzophosphol-Dianionradikal: W. Kaim, P. Hänel, H. Bock, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1382.
- [9] C. Elschenbroich, E. Bilger, J. Koch, J. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4297.
- [10] Vgl. Untersuchungen an Mn^{II}/Mn^I-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: P₂/a, a = 8.347(2), b = 31.600(3), c = 14.203(2) Å, β = 95.59(2)°, Z = 6, ρ_{calc} = 1.414 g·cm⁻³, 4087 unabhängige Reflexe (MoKα, 2θ ≤ 46°), davon 2126 beobachtet mit F_o² ≥ 3.0 σ(F_o²), 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.

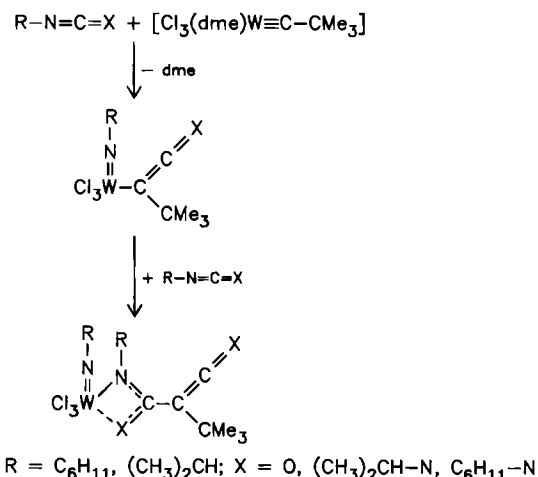
- [16] M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* 94 (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 330.
- [17] Anmerkung bei der Korrektur (26. Februar 1986): Aus [(η⁵-C₅H₄R)(CO)₃Cr]₂(Cr-Cr) und P₄ erhält man analog [(η⁵-C₅H₄R)Cr]₂(μ, η³-P₃), R = CH₃ (Ausbeute: ca. 15%; ³¹P{¹H}-NMR: δ = -283 (s)) und R = H (ca. 20% (eluiert mit CH₂Cl₂); δ = -285 (s)).

Der Schrock-Carbinkomplex [Cl₃(dme)W≡CCMe₃], 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. TiCl₄, WCl₆ oder SnCl₄, verwendet^[1]. 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^[2]. Auch bei Metathesen mit anderen Übergangsmetallkatalysatoren wird Sauerstoff als Cokatalysator zugesetzt^[3]. 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.^[1] ein Poly-1-pentenyl, das überwiegend *trans*-Doppelbindungen enthält, nach Katz et al.^[2] dagegen eines mit vorwiegend *cis*-Doppelbindungen (Anteil: 70%).

Von Schrock-Carbinkomplexen sind Metathesen der W≡C-Bindung mit Alkinen^[4] und Nitrilen^[5] bekannt. Daneben gelang vor kurzem die Metathese W≡C-Bindung von [Cl₃(dme)W≡CCMe₃] (dme = Dimethoxyethan) mit C=N-Bindungen von Isocyanaten^[7] und Carbodiimiden^[8]. Dabei entstehen primär Wolframkomplexe mit einem Imidoliganden und einem einfach gebundenen Ketenyl (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].