

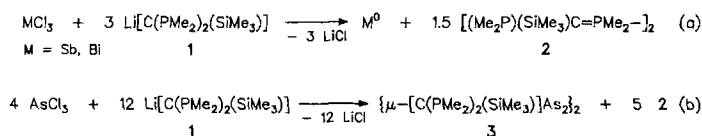
- [13] Der Ligand wurde wie  $\text{H}_2\text{L}^1$  hergestellt [12]; in der letzten Stufe der Aminierungsreaktion, wurde jedoch (2-Pyridylmethyl)benzylamin eingesetzt, vgl. Lit. [12], dort Lit. 9 Massenspektrum für  $\text{HL}^2$  ( $\text{FAB}^+$ , Dichlormethan/Nitrobenzylalkohol):  $530 \text{ M} - \text{H}^+$ .
- [14] Kristallstrukturdaten: triklin, Raumgruppe  $P1$ ,  $a = 13.208(5)$ ,  $b = 13.700(6)$ ,  $c = 23.88(1) \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 4163.5 \text{ \AA}^3$ , Meßtemperatur =  $294 \text{ K}$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ), 14 538 symmetrieunabhängige Reflexe, 4944 mit  $F > 4\sigma(F)$ ,  $R = 0.077$ ,  $R_w = 0.058$ , Strukturlösung mit Direkten Methoden, berechnete Wasserstoffpositionen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [15] Nach der elektrochemischen Oxidation des Tetraphenylborat-Ions erscheint eine Oxidationswelle bei  $+0.48 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$ . Coulometrische Analyse und Cyclovoltammogramm zeigen, daß beide Oxidationen Einelektronentransfers und reversibel sind.
- [16] a) L.-J. Ming, H. G. Jang, L. Que, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 359; b) Z. Wang, T. R. Holman, L. Que, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 78.
- [17] Der kleinere spektrale Bereich ( $\Delta\delta = 400$ ) der NMR-Signale bei Komplexen mit delokalisierter Ladung im Vergleich zu dem der hier besprochenen Verbindungen ist ein Zeichen für die Mittelung der Signale aufgrund der Delokalisierung. Das Auftreten von Signalen mit negativen chemischen Verschiebungen ist typisch für Eisen(II)-Komplexe [10 a, 16 a]. Das Vorhandensein von „echten“  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Ionen wird zudem durch den Vergleich mit Spektren von Heterodimetall-Komplexen belegt [16 b].
- [18] R. H. Beer, W. B. Tolman, S. G. Bott, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 557.

## Eine neue Methode zur Synthese amphipolarer Phosphorheterocyklen\*\*

Hans H. Karsch\*, Eva Witt, Arnold Schneider, Eberhardt Herdtweck und Maximilian Heckel

Professor Alfred Schmidpeter zum 65. Geburtstag gewidmet

Diphosphinomethanide haben sich gegenüber Koordinationszentren von Elementen der s/p-, d- und f-Reihe als variationsreiche Ligandensysteme erwiesen<sup>[1]</sup>. In oxidativen Kuppelungsreaktionen mit Übergangsmetallzentren sind dabei auch C-C-, C-P- und P-P-Verknüpfungen möglich, wobei als Zwischenstufen auch reduzierte Metallkomplexe mit den neuformierten Organophosphorliganden isolierbar sind<sup>[2]</sup>. Analoge Redoxreaktionen werden auch mit einigen Hauptgruppenelementen<sup>[3]</sup> und deren Verbindungen beobachtet, z.B. nach Gleichung (a)<sup>[2]</sup>.



Dabei werden Antimon- und Bismuttrichlorid unter Bildung des Doppelylids **2** zur nullwertigen Stufe reduziert. Bei der analogen Reaktion mit  $\text{AsCl}_3$  entstand Verbindung **3** mit Arsen in der mittleren Oxidationsstufe  $+0.5$ . Somit konnte erstmals bei Hauptgruppenmetallzentren auch eine reduzierte Zwischenstufe erhalten und charakterisiert werden<sup>[4]</sup>.

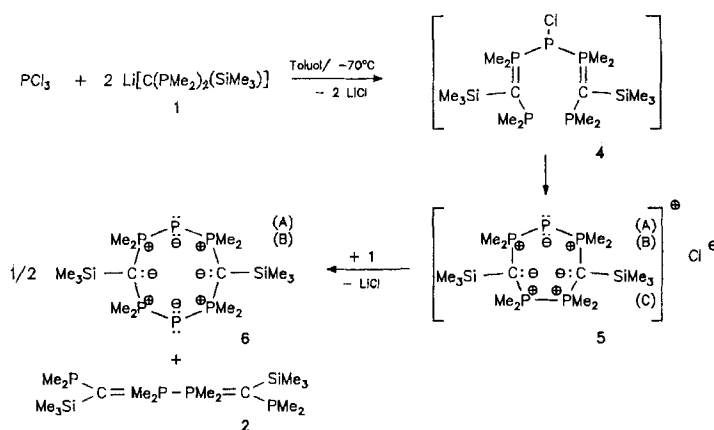
[\*] Prof. Dr. H. H. Karsch, Dipl.-Chem. E. Witt, Dr. A. Schneider, Dr. E. Herdtweck<sup>[+]</sup>, Dipl.-Chem. M. Heckel<sup>[+]</sup>  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching  
Telefax: Int. + 89/3209-3132

[+] Röntgenstrukturanalysen

[\*\*] Wir danken Herrn J. Riede für die Kristallmontierung und Datensammlung.

Durch Verwendung des noch weniger leicht reduzierbaren  $\text{PCl}_3$  sollte deshalb ein neuer Zugang zu reduzierten Phosphorverbindungen möglich sein; da beide Phosphinogruppen von Diphosphinomethaniden reagieren können, müßte eine Heterocyclenbildung begünstigt sein. Tatsächlich läßt sich dieses Konzept zur Synthese neuer Phosphorheterocyklen nutzen, die Phosphor der Oxidationsstufe  $+1$  als Ringglieder enthalten. Allerdings führen komplizierte Reaktionsabläufe dabei zum Teil auch zu völlig unerwarteten Ergebnissen.

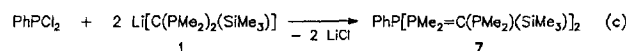
Wird  $\text{PCl}_3$  mit **1** in Toluol umgesetzt, wird eine Reaktionsfolge in Gang gesetzt, die sich gemäß Schema 1 formulieren läßt. Der entscheidende Schritt dabei ist die oxidative „Außensphären-Verknüpfung“<sup>[5]</sup> der endständigen  $\text{PMe}_2$ -Gruppen



Schema 1. Reaktion von  $\text{PCl}_3$  mit **1** in Toluol.

und die dadurch erzielte Ringbildung unter Reduktion des zentralen P-Atoms; es resultiert das Derivat **5** des „Pentaphosphacycloheptatrienyl-Kations“<sup>[6]</sup>. **5** ist eine neue Variante bisphosphanstabilsierter Phosphanylium-Ionen<sup>[7]</sup>. Dementsprechend setzt die weitere Umsetzung von **5** mit **1** unter Lithiumchloridabspaltung und Einbau des anionischen Diphosphinomethanids das Doppelylid **2** frei. Wegen der weitgehenden Analogie zu entsprechenden, allerdings auf anderem Weg hergestellten achtgliedrigen Ringverbindungen<sup>[8]</sup> formulieren wir das Endprodukt **6** als Dimer<sup>[9]</sup>.

Die in Schema 1 skizzierte Reaktionsfolge wird durch folgende Befunde erhärtet: Wird die Chlorid-Abgangsgruppe durch eine Phenylgruppe ersetzt, ist auch die Redoxreaktion unter P-P-Bindungsbildung blockiert. Nach Gleichung (c) läßt sich infolgedessen **7** erhalten.



Unseres Wissens ist **7** das erste 1,3-Bis(alkylen)-1 $\lambda^5$ ,3 $\lambda^5$ -triphosphan, d. h. ein Doppelylid, in welchem die beiden  $\lambda$ -Phosphoratome durch ein  $\lambda^3$ -Phosphoratom verbunden sind. **7** repräsentiert somit einen neuen Typus von Ylid-Phosphan-Chelatliganden. Eine Röntgenstrukturanalyse der gelben Kristalle von **7**<sup>[10]</sup> (Abb. 1) belegt die Phosphan-/Phosphorylid-Natur. Das zentrale P1-Atom ist pyramidal, die Winkelsumme ( $316.5^\circ$ ) ist gegenüber Standardwerten jedoch leicht erhöht; die Bindungen P1-P2 ( $2.246(1) \text{ \AA}$ ) und P1-P3 ( $2.235(1) \text{ \AA}$ ) entsprechen Einfachbindungen. Die Abstände P2-C2 ( $1.697(2) \text{ \AA}$ ) und P3-C3 ( $1.693(2) \text{ \AA}$ ) liegen im typischen Bereich für Phosphor-

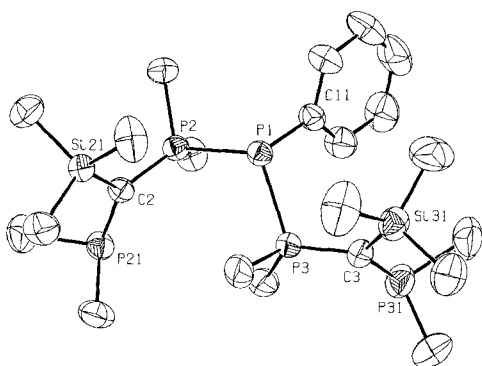
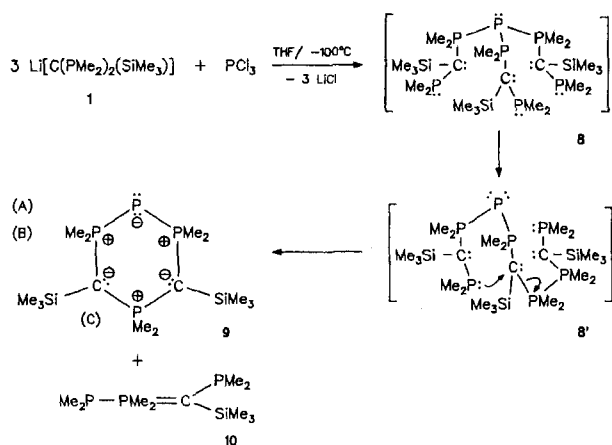


Abb. 1. Struktur von **7** (ohne H-Atome) im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1-P2 2.246(1), P1-P3 2.235(1), P1-C11 1.832(2), P2-C2 1.697(2), P3-C3 1.693(2), Si21-C2 1.855(2), P21-C2 1.793(2), Si31-C3 1.846(2), P31-C3 1.797(2); P2-P1-P3 107.9(1), C11-P1-P2 104.2(1), C11-P1-P3 104.4(1), P2-C2-P21 114.4(1), Si21-C2-P2 118.8(1), Si21-C2-P21 125.9(1), P3-C3-P31 112.7(1), Si31-C3-P31 124.6(1).

ylide. Die räumliche Anordnung der P1-Substituenten ist offensichtlich von ihrem Raumanspruch diktiert.

Einen anderen Verlauf nimmt die Reaktion von  $\text{PCl}_3$  mit **1**, wenn THF als Lösungsmittel verwendet und somit durch die gute Löslichkeit von **1** in THF sichergestellt wird, daß **1** während der Reaktion im Überschuß vorliegt. Der Reaktionsverlauf wird durch Schema 2 skizziert.



Schema 2. Reaktion von  $\text{PCl}_3$  mit **1** in THF.

Nimmt man eine primäre Bildung des durch drei Phosphorylid-Gruppen substituierten Phosphans **8** an, das allerdings nicht detektiert wird, so kann analog zur Reaktionsfolge nach Schema 1 zunächst eine „Außensphären-Verknüpfung“ erfolgen, die zu einem Elektronendefizit am zentralen Phosphoratom führen müßte. Diese ungünstige Situation wird durch die Spaltung einer P-P-Bindung verhindert, jetzt allerdings innerhalb des zunächst anzunehmenden siebengliedrigen Ringgerüsts. Eine weitere Folge von – prinzipiell bekannter<sup>[2]</sup> – P-C-Bindungs-bildung und -spaltung schließt den Redoxprozeß ab; es werden farblose Kristalle des sechsgliedrigen Heterocyclus **9** neben dem schon auf anderen Wegen hergestellten Ylid **10**<sup>[11]</sup> sowie auch wechselnde Anteile an **2**, **6** und  $\text{HC(PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)$ <sup>[12]</sup> erhalten.

Formal läßt sich **9** als erstes Tetraphosphabenzol klassifizieren, korrekter wäre aber seine Beschreibung als  $1\lambda^5$ ,  $3\lambda^5$ ,  $5\lambda^5$ ,  $2\lambda^3$ -Tetraphosphinin. Seine Molekülstruktur sollte eine Kombi-

nation der Strukturmerkmale der jeweils planaren  $\lambda^3$ -Phosphinine<sup>[13]</sup> und verschiedener  $\lambda^5$ -Di- und -Triphosphinine<sup>[14]</sup> widerspiegeln<sup>[15]</sup>. Dies ist aber nicht der Fall. Die Molekülstruktur von **9** (Abb. 2)<sup>[16]</sup> ist durch eine stark ausgeprägte Faltung (Interplanarwinkel  $127^\circ$ ) entlang der Molekülachse P1-P3 gekennzeichnet, durch die eine Spiegelebene geht, was das wechselpolare (ylidische) Strukturprinzip stützt. Die P1-P2-Bindung (2.134(1) Å) ist wegen dieses polaren Bindungsanteils verkürzt, der Winkel P2-P1-P2a beträgt  $98.08(3)^\circ$ . Auch alle anderen Abstände und Winkel lassen sich im Rahmen dieses Strukturprinzips<sup>[17]</sup> diskutieren.

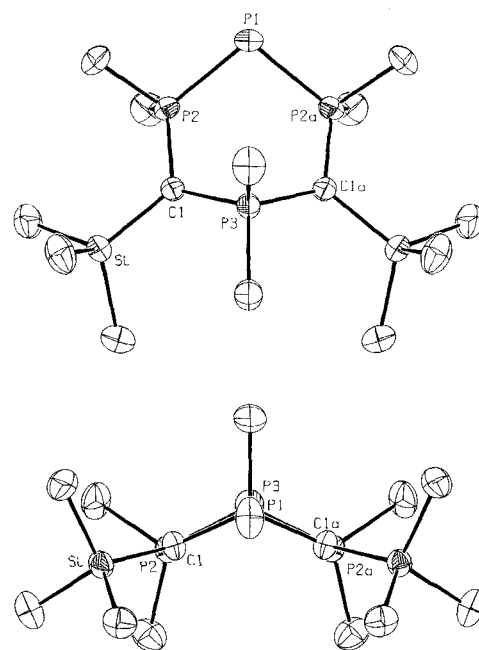
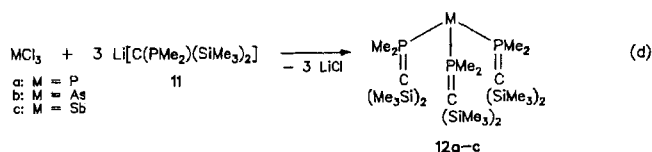


Abb. 2. Zwei Ansichten der Struktur von **9** (ohne H-Atome) im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1-P2 2.134(1), P2-C1 1.725(1), P3-C1 1.742(2), Si-C1 1.842(2); P2-P1-P2a  $98.1(3)$ , P1-P2-C1  $116.4(1)$ , P2-C1-P3  $114.7(1)$ , C1-P3-C1a  $117.0(1)$ , P2-C1-Si  $122.0(4)$ , P3-C1-Si  $122.0(1)$ .

Die zunächst spekulativ erscheinende Annahme der Bildung einer bisher unbekannten Isotetraphosphan-/phosphoranzwischenstufe **8**<sup>[18]</sup> und zugleich die für die „Außensphären-Verknüpfung“ entscheidende Rolle der freien, außenständigen Phosphinogruppen läßt sich durch die Isolierung der  $\text{SiMe}_3$ - statt  $\text{PMe}_2$ -substituierten Analoga **12a-c** erhärten [Gl. (d)]<sup>[19, 20]</sup>.



Diese ersten Element-tris(*P*-ylid)derivate (Tris(alkyldenphosphoranyl)phosphan und seine Homologen)<sup>[21]</sup> **12a-c** bilden gelbe Kristalle; **12b** ist bei Raumtemperatur stabil<sup>[22]</sup>.

Die Molekülstruktur von **12b**<sup>[23]</sup> (Abb. 3) ist durch ein von drei ylidischen Phosphoratom pyramidal umgebenes Arsenatom (Winkelsumme  $316.8^\circ$ ) gekennzeichnet. Die As-P-Abstände liegen im Bereich von Einfachbindungen, während die Ylid-

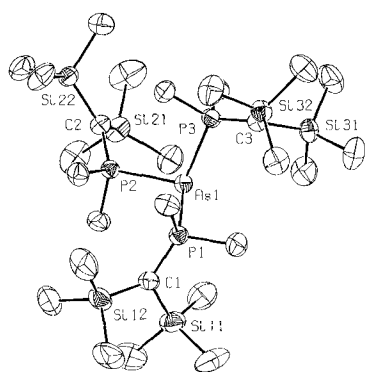


Abb. 3. Struktur von **12b** (ohne H-Atome) im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: As1-P1 2.383(1), As1-P2 2.386(1), As-P3 2.387(1), P1-C1 1.680(3), P2-C2 1.684(3), P3-C3 1.686(2), Si11-C1 1.858(3), Si12-C1 1.847(3), Si21-C2 1.849(2), Si22-C2 1.839(2), Si31-C3 1.860(3), Si32-C3 1.843(3); P1-As1-P2 104.8(2), P1-As1-P3 106.1(2), P2-As1-P3 105.9(2), As1-P1-C1 116.9(1), As1-P2-C2 117.0(1), As1-P3-C3 117.7(1), P1-C1-Si11 116.3(2), P1-C1-Si12 126.0(2), Si11-C1-Si12 117.1(1), P2-C2-Si21 116.4(1), P2-C2-Si22 126.8(1), Si21-C2-Si22 116.2(1), P3-C3-Si31 116.4(1), P3-C3-Si32 126.3(2), Si31-C3-Si32 116.9(1).

natur der P1-C1-, P2-C2- und P3-C3-Bindungen durch ihre typische Verkürzung dokumentiert wird. Das Potential von **12a–c** als neuartige „Tripod-Liganden“ wird gegenwärtig näher untersucht.

Die hier beschriebenen einzigartigen Kaskaden äquivalenter Bindungsknüpfungen und -brüche (P-P, P-C) belegen, daß sich die Eigenschaften von Phosphinomethaniden in gezielter Weise auch zum Aufbau cyclischer niedervalenter Hauptgruppenelementverbindungen nutzen lassen. Dabei können wesentliche Einflüsse spezifisch herausgearbeitet werden: Das Phosphinomethanid-Carbanion muß durch Heteroelementsubstituenten abgeschirmt werden<sup>[24]</sup>. Die anschließende cyclische Redoxreaktion wird nur dann durch eine P-P-Bindungsknüpfung außenständiger Phosphinogruppen („Außensphären-Verknüpfung“) eingeleitet, wenn eine leichte Abspaltung von Abgangsgruppen und damit eine Elektronenaufnahme am Zentralatom möglich ist. Damit sind die Rahmenbedingungen für eine breitere Anwendung dieses Synthesekonzepts abgesteckt.

### Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter wasserfreiem Stickstoff durchgeführt.

**7:** Zu 1.05 g **1** [**12**] (4.90 mmol) in 30 mL THF werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  0.3 mL  $\text{PhPCl}_2$  (2.23 mmol) in 8 mL THF langsam zugepft. Man erwärmt langsam auf Raumtemperatur und kondensiert nach 3 h Röhren das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der zurückbleibende gelbe Feststoff wird zweimal mit je 35 mL Pentan extrahiert. Aus den vereinigten Pentanextrakten erhält man durch langsames Abziehen des Lösungsmittels gelbe Kristalle. Diese werden nach dem Abdekantieren des überstehenden Öls mit wenig Pentan gewaschen. Es verbleiben 0.41 g (35%).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $+20^{\circ}\text{C}$ ):  $\text{AB}'\text{C}'\text{C}'$ -Spinsystem,  $\delta_{\text{P}} = -27.59$ ,  $\delta_{\text{B}} = +16.28$ ,  $\delta_{\text{C}} = -38.76$ ,  $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 307.4$  Hz,  $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{C}) = 15.0$  Hz,  $J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{C}) = 176.6$  Hz,  $J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{A}) = 9$  Hz,  $J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{C}) = 10$  Hz,  $J(\text{P}_\text{C}\text{P}_\text{A}) = 13$  Hz.

**9:** Zu 1.24 g **1** [**12**] (5.79 mmol) in 30 mL THF werden bei  $-100^{\circ}\text{C}$  0.168 mL  $\text{PCl}_3$  (1.93 mmol) in 20 mL THF langsam unter Röhren zugepft. Nach langsamem Aufwärmen auf Raumtemperatur wird noch weitere 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abkondensiert und der Rückstand dreimal mit 30 mL Pentan extrahiert. Beim Abkondensieren des Pentans von den vereinigten Filtraten im Vakuum verbleibt ein gelbes Öl, aus dem sich im Verlauf von 120 d bei  $-10^{\circ}\text{C}$  farblose Kristalle von **9** abscheiden. Diese werden nach dem Abdekantieren des überstehenden Öls mit wenig kaltem Pentan gewaschen. Es verbleiben 0.24 g (32%). Im verbleibenden Öl werden  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch **2**, **6** und  $\text{HC}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)$  neben **9** identifiziert.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $+20^{\circ}\text{C}$ ):  $\text{AB}_2\text{C}$ -Spinsystem,  $\delta_{\text{P}} = -140.36$  (m,  $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 348.3$  Hz,  $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{C}) = 12.7$  Hz),  $\delta_{\text{B}} = +5.48$  (m,  $J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{C}) = 24.3$  Hz),  $\delta_{\text{C}} = +13.50$  (m).

**12b:** Zu 2.38 g (8.37 mmol) **11** [**12**] in 30 mL THF werden bei  $-100^{\circ}\text{C}$  0.21 mL  $\text{AsCl}_3$  (2.53 mmol) pipettiert. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur rührt man 2 h. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, der Rückstand im Vakuum getrocknet und dreimal mit je 30 mL Pentan extrahiert. Beim Abkondensieren des Lösungsmit-

tels aus den vereinigten Pentanextrakten fällt das Produkt als gelber kristalliner Feststoff (1.30 g/70.1 %) an.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $+20^{\circ}\text{C}$ )  $\delta_{\text{P}} = 13.51$  (s).

Eingegangen am 28. September 1994 [Z 7364]

**Stichworte:** Heterocyclen · Niedervalente Verbindungen · Oxidationen · Phosphinomethanide · Phosphor-Ylide

- [1] H. H. Karsch, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, 42, 1937.
- [2] H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Grauvogl, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 95.
- [3] H. H. Karsch, unveröffentlicht.
- [4] H. H. Karsch, A. Schier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2703.
- [5] Mit Übergangsmetallkomplexen wird dagegen meist eine Kupplung der direkt an das Metallzentrum koordinierten Atome gefunden [2].
- [6]  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **5**: ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $+20^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta_{\text{P}} = -119.26$  (t, 366.5 Hz),  $\delta_{\text{B}} = +19.45$  (m, 366.5/8.6 Hz),  $\delta_{\text{C}} = +23.24$  (m, 8.6 Hz).
- [7] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 226.
- [8] A. Schmidpeter, F. Steinmüller, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 579, 158.
- [9] Aus den NMR-spektroskopischen Daten kann nicht zwingend abgeleitet werden, ob es sich bei **6** um das Dimer (achtgliedriger Ring) oder das Monomer (viergliedriger Ring) handelt. Das Massenspektrum ( $\text{Cl}_2$ ,  $+30^{\circ}\text{C}$ ) zeigt bei  $m/z = 299$  ( $[\text{Me}_2\text{P-C}(\text{SiMe}_3)\text{-PMe}_2\text{-P-CMe}_2]^+$ ) einen Peak, der einem Fragment des Dimers zugeordnet werden kann.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **6** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $+20^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta_{\text{P}} = -109.53$  (t, 250.7 Hz),  $\delta_{\text{B}} = +7.86$  (d, 250.7 Hz).
- [10] a) **7**: Einkristalle durch Umkristallisation aus Pentan;  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{P}_5\text{Si}_2$ ; Diffraktometer Enraf-Nonius-CAD4;  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung; Programme SHELXTL Plus Rel 4.1, SHELXL-93 und DIFABS; Strukturlösung durch Direkte Methoden; triklin;  $P\bar{1}$ ;  $a = 8.556(1)$ ,  $b = 13.633(1)$ ,  $c = 14.137(1)$  Å,  $\alpha = 88.11(1)$ ,  $\beta = 89.60(1)$ ,  $\gamma = 72.20(1)^{\circ}$ ,  $V = 1569.2(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.106$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.376$  mm<sup>-1</sup>;  $\theta$ -Scan; Meßbereich  $6 \leq 2\theta \leq 54^{\circ}$ , 6682 unabhängige Reflexe, 5602 beobachtete Reflexe mit  $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ; 276 Parameter;  $R = 0.031$  und  $wR^2 = 0.0784$  ( $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ) bzw.  $R = 0.042$  und  $wR^2 = 0.085$  (sämtliche Daten); max. Restelektronendichte 0.247 e Å<sup>-3</sup>. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58646 angefordert werden.
- [11] H. H. Karsch, R. Richter, A. Schier, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 1533.
- [12] H. H. Karsch, A. Appelt, B. Deubelly, K. Zellner, J. Riede, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 1416.
- [13] Pionierarbeiten: a) G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 5, 846; b) A. J. Ashe III, P. Shu, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1804.
- [14] a)  $12^5$ ,  $12^5$ -Diphosphinin: E. Fluck, W. Plass, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 588, 181; b)  $12^5$ ,  $32^5$ ,  $52^5$ -Triphosphinin: E. Fluck, G. Heckmann, W. Plass, M. Spahn, H. Borrmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 1223; c)  $12^5$ ,  $32^5$ ,  $52^5$ -Triphosphinin: E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann, H. Riffel, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 1213.
- [15] Strukturell nicht charakterisiert, aber in diese Reihe passend ist auch ein  $12^5$ ,  $32^5$ ,  $22^5$ -Triphosphinin: S. F. Gamper, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 601.
- [16] **9**: Einkristalle aus Pentan;  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{P}_4\text{Si}_2$ ; Diffraktometer Enraf-Nonius-CAD4;  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung; Programme Multan 11/82; Ortep-II, Platon-92, Pluton-92, Schakal, SDP; Strukturlösung durch Direkte Methoden; monoklin,  $P2_1/m$ ;  $a = 6.551(2)$ ,  $b = 20.221(2)$ ,  $c = 8.681(2)$  Å,  $\beta = 106.30(1)^{\circ}$ ,  $V = 1104$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.157$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.44$  mm<sup>-1</sup>;  $\omega$ -Scan, Meßbereich  $2^{\circ} < 2\theta < 60^{\circ}$ ; 3006 unabhängige Reflexe, 171 Parameter;  $R = 0.037$ ;  $R_w = 0.031$  (sämtliche Daten); max. Restelektronendichte 0.40 e Å<sup>-3</sup> (siehe Lit. [10b]).
- [17] Um das zugrundeliegende cyclisch-wechselpolare Bindungskonzept, wie es auch z.B. für Cyclotriphosphazene zu diskutieren ist, klar vom aromatischen Bindungskonzept abzugrenzen, schlagen wir hierfür die Bezeichnung „amphipolar“ vor [griech. amphi=1. Wechsel („Amphibien“), 2. rund („Amphitheater“)].
- [18] Isotetraphosphane werden seit einiger Zeit sehr intensiv untersucht, siehe beispielsweise M. Scheer, S. Gremier, E. Herrmann, U. Grünhagen, E. Kleinpeter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 600, 203, zit. Lit.
- [19]  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR für **12a**: ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $+20^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{AB}_3$ -Spinsystem,  $\delta_{\text{P}} = -39.09$ ,  $\delta_{\text{B}} = 15.08$ ,  $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 360.8$  Hz.
- [20]  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR für **12c**: ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $+20^{\circ}\text{C}$ ),  $\delta_{\text{P}} = -1.11$ .
- [21] Phosphor-tris(C-ylid)derivate  $\text{P}(\text{CH}=\text{PR}_3)_3$  („Trisylene“) wurden beschrieben, doch lassen seitherige Ergebnisse Zweifel an ihrer korrekten Formulierung zu: a) K. Issleib, M. Lischewski, *J. Prakt. Chem.* **1969**, 311, 857; b) *ibid.* **1970**, 312, 135; vgl. hierzu: G. Jochum, Dissertation, Universität München, **1994**.

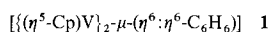
- [22] Formal verwandt hiermit sind die kürzlich synthetisierten Tris(thiophosphinoyl)phosphane  $\text{P}[\text{P}(\text{S})\text{R}_2]_3$ ; M. Scheer, F. Uhlig, T. T. Nam, M. Dargatz, H.-D. Schädler, E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *585*, 177.
- [23] **12b**: Einkristalle durch Umkristallisation aus *n*-Pentan;  $\text{C}_{27}\text{H}_{72}\text{AsP}_3\text{Si}_6$ ; Diffraktometer Enraf-Nonius-CAD4;  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Programme SHELXR PLUS Rel 4.1, SHELXL-93 und DIFABS; Strukturlösung durch Patterson-Methoden; triklin;  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.776(1)$ ,  $b = 13.405(1)$ ,  $c = 14.369(1)$  Å,  $\alpha = 78.07^\circ$ ,  $\beta = 89.50(1)^\circ$ ,  $\gamma = 80.90(1)^\circ$ ,  $V = 2190.7(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.112$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.065$  mm<sup>-1</sup>;  $\theta$ -Scan; Meßbereich  $6 \leq 2\theta \leq 52^\circ$ ; 8529 unabhängige Reflexe; 7281 beobachtete Reflexe mit  $F_0 > 4\sigma(F_0)$  bzw.  $R = 0.046$  und  $wR^2 = 0.099$  (sämtliche Daten); max. Restelektronendichte  $0.446$  e Å<sup>-3</sup> (siehe Lit. [10b]).
- [24] Die Elementtrihalogenide  $\text{MCl}_3$  ( $\text{M} = \text{P} - \text{Bi}$ ) reagieren z.B. mit dem am C-Atom nur H-substituierten Lithiumphosphinomethanid  $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$  zu den Tris(phosphinomethyl)derivaten  $\text{M}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ ;  $\text{M} = \text{P}$ : H. H. Karsch, H. Schmidbauer, *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 762;  $\text{M} = \text{As}$ ,  $\text{Sb}$ : H. H. Karsch, E. Witt, unveröffentlicht;  $\text{M} = \text{Bi}$ : Lit. [2].

## **[Bis{ $(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{cobalt}\}$ }- $\mu$ - $(\eta^4:\eta^4\text{-aren})$ ]: Synthese, Struktur und ungewöhnliche Reaktivität eines neuartigen Typs von Tripeldecker mit verbrückendem Arenliganden\*\***

Jörg J. Schneider\*, Uwe Denninger, Oliver Heinemann und Carl Krüger

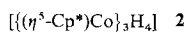
Professor Günther Wilke zum 70. Geburtstag gewidmet

In metallorganischen Tripeldeckerkomplexen mit verbrückend koordinierten carbacyclischen  $\pi$ -Perimetern sind die Brückenliganden entweder mit maximaler oder mit geringerer Haptizität an das jeweilige Übergangsmetall gebunden<sup>[1]</sup>. Im gemischten Tripeldecker **1**<sup>[2]</sup>, dem ersten mit einem verbrückenden,  $\eta^6$ -koordinierten Arenliganden, kann das aromatische Benzol-, Mitteldeck“ bei Temperaturen oberhalb von  $100^\circ\text{C}$  gegen andere Arene wie Toluol oder Mesitylen unter Erhalt der ursprünglichen Tripeldeckerstruktur ausgetauscht werden. Dies ist unseres Wissens nach der bislang einzige Komplex mit einer antifacial koordinierten Arenbrücke, bei dem dies gelingt.

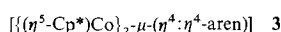


Wir berichten hier über die Synthese und strukturelle Charakterisierung von Co-Tripeldeckerkomplexen mit  $\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4$ -gebundenem Arenliganden sowie über deren ungewöhnliche Reaktivität in bezug auf den Ligandenaustausch. Im Zuge von Untersuchungen zur Synthese unverbrückter  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}]$ -Dimere ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) studierten wir die reduktive Ligandenablösung ausgehend von  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{acac-}O,O')\text{Co}]$ <sup>[3]</sup> mit Alkalimetall. Führt man diese Reaktion in Lösungsmitteln wie Diethylether oder

THF durch, so bildet sich unter anderem **2**<sup>[4]</sup>. Die zusätzlichen Hydridoliganden stammen dabei vermutlich aus dem Lösungs-



mittel. Verwendet man Benzol oder methylsubstituierte Arene wie Toluol oder  $\sigma$ -,  $m$ -,  $p$ -Xylol als Solvens, so benötigt die vollständige Umsetzung des Alkalimetalls bei einer typischen Ansatzgröße von 10 mmol anstatt eines Tages in Ethern nun 10–14 Tage. Die Reaktionszeiten können jedoch durch vorherige Ultraschallaktivierung des Alkalimetalls deutlich verringert werden. Allerdings entstehen dann auch unerwünschte Nebenprodukte wie  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)(\eta^6\text{-aren})\text{Co}]$  und  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Co}]$  (Nachweis im Rohprodukt durch Massenspektrometrie und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie). Verzichtet man auf die Ultraschallaktivierung, so lassen sich in ca. 40–60% Ausbeute Verbindungen der Zusammensetzung **3** durch Kristallisierung isolieren.



**3a**: Aren = Benzol

**3b**: Aren = Toluol

**3c–e**: Aren =  $\sigma$ -,  $m$ - bzw.  $p$ -Xylol

**3f**: Aren = Cumol

Die Verbindungen **3a–f** sind braune Feststoffe, bei  $0^\circ\text{C}$  über Monate stabil und unzersetzt in aliphatischen Lösungsmitteln sowie in Diethylether löslich. In aromatischen Lösungsmitteln reagieren die Komplexe jedoch.

Die Zusammensetzung der Verbindungen vom Typ **3** wurde durch C,H,Co-Elementaranalysen sowie durch die Massenspektren, in denen die entsprechenden Molekülionen, allerdings nur mit geringer Intensität, registriert wurden, bestätigt. Die intensivsten Signale in den Massenspektren können den Abbauprodukten der Komplexe **3a–f**, beispielsweise der Sandwichverbindung  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Co}]$  und dem betreffenden Aren, zugeordnet werden. Auch in den IR-Spektren sind die typischen Bandenlagen für  $\pi$ -komplexierte Arene zu finden. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren weisen die Verbindungen vom Typ **3** aufgrund der Lage der Resonanzsignale ihrer  $\pi$ -komplexierten Arene im Bereich  $\delta = 3.19\text{--}2.70$  als diamagnetische Komplexe aus. Mit der Ausnahme der Signale von **3b** sind in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **3a** und **3c–f** alle Signalgruppen verbreitert. Exemplarisch wurde für **3b** die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren untersucht: Bis 193 K wird sowohl im <sup>1</sup>H- als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum das typische Aufspaltungs- und Kopplungsmuster, das man in Lösung für einen Komplex mit einem im zeitlichen Mittel symmetrisch  $\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6$ -koordinierten Toluolliganden erwartet, beobachtet. Weder die Signale der Aren- und Cp\*-Protonen noch die der Kohlenstoffatome koaleszieren, was auf eine sehr niedrige Aktivierungsbarriere möglicher dynamischer Prozesse für **3b** hindeutet. Auf das außergewöhnliche Reaktionsverhalten der Stammverbindung **3a** wurden wir erstmals bei der Aufnahme von <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bei  $27^\circ\text{C}$  aufmerksam. Nach einigen Stunden Akkumulationszeit der Spektren frisch bereiteter Proben von **3a** treten Signale von freiem Benzol auf und die entsprechenden Signale des vormals komplexierten Benzolliganden fehlen. Dies deutet auf einen leichten Austausch des komplexierten Benzolliganden gegen das deuterierte  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , das als Lösungsmittel diente, hin. Tatsächlich kann man, wenn man die NMR-Probe nach zwei Tagen präparativ aufarbeitet, den entsprechenden Komplex  $[\text{D}_6]\text{-3a}$  quantitativ isolieren und NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisieren. Bei den Derivaten **3b–f** sind die Signale von freiem Aren in den NMR-Spektren bereits kurze Zeit nach der Probenpräparation vorhanden, d. h. das jeweilige

[\*] Priv.-Doz. Dr. J. J. Schneider<sup>[+]</sup>, Dr. U. Denninger<sup>[+ +]</sup>, Dipl.-Chem. O. Heinemann<sup>[+ +]</sup>, Prof. Dr. C. Krüger<sup>[+ +]</sup>, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr

[+] Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität/Gesamthochschule, Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen, Telefax: Int. + 201/183-2402

[+ +] Kristallstrukturanalysen

[\*\*] Wir danken Dr. A. Ruffinska für die Aufnahme der <sup>13</sup>C-NMR-Festkörperspektren und Prof. Dr. P. Binger und Dr. F. Sandmeyer für eine Probe des Adamant-1-yl-methylidenphosphins, J.J.S. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Heisenberg-Stipendiums und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Verwendete Abkürzungen: Cp = Cyclopentadienyl, Cp\* = Pentamethylcyclopentadienyl, acac = Acetylacetonat.