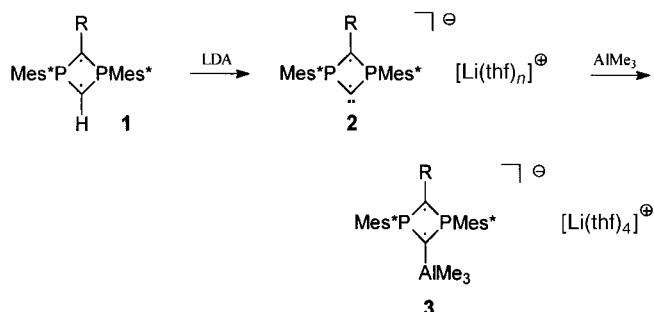


„supplementary publication no.“ CCDC-112271 (**3**), -112272 (**4**) und -112273 (**5**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [16] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [18] R. Appel in *Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, **1990**, S. 367.
- [19] Die *cis*-Form stellt auf der Energiehyperfläche kein Minimum dar:
a) W. W. Schoeller, U. Tubbesing, A. B. Rozhenko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 951; b) S. M. Bachrach, M. Liu, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2040.
- [20] K. A. Nguyen, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 385.

sierung der Kohlenstoff- und^[5]/oder^[6] Phosphoratome ein mehr oder weniger ausgeprägter Diradikalcharakter zugeschrieben wird, interessierten uns die dazu isoelektronischen Anionen **III** (1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyl-2-ylidenide). Wir berichten hier über die Synthese und Bindungssituation der ersten Verbindung dieses Typs sowie über die Struktur seines Trimethylalan-Adduktes.

Die Deprotonierung des 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyls **1**^[6] mit einem Äquivalent Lithiumdiisopropylamid (LDA) führte zur Bildung einer intensiv roten Lösung, aus der **2**·[Li(thf)_n]⁺ in Form eines dunkelroten, amorphen Feststoffes isoliert wurde (Schema 1). In Substanz ist **2**·[Li(thf)_n]⁺ unter Inertgas nahezu unbegrenzt haltbar; in Lösung (25 °C, THF) bildet sich innerhalb eines Tages **1** zurück (ca. 60% nach ³¹P-NMR-Kontrolle). Mit der Lewis-Säure Trimethylalan lässt sich **2** glatt in das Addukt **2**·AlMe₃ **3** überführen, das als Lithiumsalz **3**·[Li(thf)₄]⁺ in Form roter, hydrolyseempfindlicher Kristalle isoliert wurde (Schema 1).



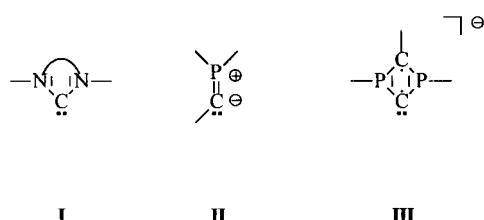
Schema 1. Synthese von **2**·[Li(thf)_n]⁺ und von **3**·[Li(thf)₄]⁺.

1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyl-2-ylidenid: ein präzendentloses Carben und sein Trimethylalan-Komplex**

Edgar Niecke,* André Fuchs, Martin Nieger,
Olaf Schmidt und Wolfgang W. Schoeller

Professor Konrad Sandhoff zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Chemie N-heterocyclischer Carbene **I** hat mit der Verifizierung stabiler Derivate durch Arduengo et al.^[1] eine ungeahnte Renaissance erfahren.^[2] Heterocyclen, in denen die dem Carbenkohlenstoffatom benachbarten Positionen nicht durch Stickstoffatome belegt sind, sind in freier Form nicht bekannt. Hingegen kennt man stabile „push-pull“-substituierte „^λ⁵-Phosphaacetylene“ **II**,^[3] die ein carbenanaloges Reaktionsverhalten („Kryptocarbone“) aufweisen.^[4] Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten an cyclisch π -delokalisierten Phosphor-Vierringheterocyclen (1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diylen), denen aufgrund der Pyramidalisati-



[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. A. Fuchs, Dr. M. Nieger, Dipl.-Chem. O. Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Fax: (+49)228-735-327

E-mail: e.niecke@uni-bonn.de

Prof. Dr. W. W. Schoeller
Fakultät für Chemie der Universität Postfach 8640, D-33615 Bielefeld

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 334) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – Auszugsweise vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Cincinnati, USA, 1998.

Ein Vergleich der NMR-Daten (³¹P, ¹³C) von **2**·[Li(thf)_n]⁺ mit denen der protonierten Form **1**^[6] belegt zweifelsfrei den cyclischen Aufbau des Anions als ein 2,4-Diphosphacyclobutan-2,4-diyl-2-ylidenid. Das Auftreten von nur einem ³¹P-NMR-Signal in Lösung ($\delta = 4.5$) belegt die chemische Äquivalenz beider Phosphoratome, die eine ähnliche chemische Verschiebung aufweisen wie die von **1** ($\delta = -11.3$). Die chemische Äquivalenz der Phosphoratome wird auch im ¹³C-NMR-Spektrum in der idealen Triplettstruktur des C(SiMe₃)-Signals angezeigt (**2**: $\delta = 120.9$, $^1J(C,P) = 21.0$ Hz; **1**: $\delta = 111.0$, $^1J(C,P) = 20.2$ Hz). Das Signal des C(H)-Ringkohlenstoffatoms in **1** ($\delta = 104.1$) wird infolge der Entschirmung bei der Deprotonierung erwartungsgemäß stark tieffeldverschoben (**2**: $\delta = 158.8$; $\Delta\delta = 55$). $\Delta\delta$ -Werte von 50–65 ppm sind hierbei evident für den Unterschied zwischen lithiierten Arenen und der korrespondierenden protonierten Form.^[7,8] Ein noch stärker abgeschirmtes Carbenkohlenstoffatom weisen die von Bertrand vorgestellten push-pull-substituierten „Kryptocarbene“ [(R₂N)₂P]CSiMe₃ auf ($120 < \delta > 145$).^[3c] Das ¹³C-NMR-Spektrum ⁶Li-dotierter Proben^[9] in THF zeigt selbst bei –90 °C keine Kopplung mit dem Carbenkohlenstoffatom, was auf einen raschen intermolekularen Austausch des solvatisierten Lithiumions zwischen verschiedenen Anionen **2** hindeutet. Im Falle des Phosphanylcarbenoids [Mes^{*}P=CCl][Li(thf)₃]^[10] (Mes^{*}=2,4,6-tBu₃C₆H₂) konnte ein derartiger Austauschprozeß durch temperaturabhängige ¹³C-NMR-Experimente nachgewiesen und bei –100 °C ein-

gefroren werden. Die Adduktbildung **2** → **3** bedingt abgesehen von einer signifikanten Hochfeldverschiebung des „Carbenkohlenstoffatom“-Signals ($\Delta\delta = 18.5$) keine besonders auffälligen Veränderungen im ^{31}P - oder ^{13}C -NMR-Spektrum. Im Alan-Addukt des 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidens beträgt die Abschirmung des Carbenkohlenstoffatoms $\Delta\delta = 46.4$.^[11]

Den Beweis für die aus den NMR-Daten abgeleitete Konstitution des Anions **3** lieferte die Röntgenstrukturanalyse^[12] (Abbildung 1). Diese bestätigt das Vorliegen eines Salzes

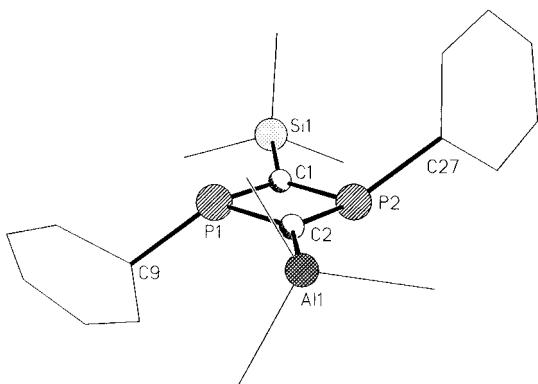
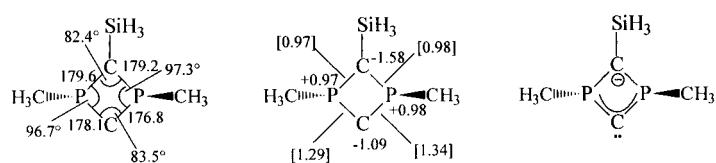


Abbildung 1. Struktur des Anions von **3** (ohne H-Atome und periphere Gruppen). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1-C1 175.6(3), P1-C2 176.9(3), P2-C1 173.2(3), P2-C2 172.6(3), C1-Si1 182.9(3), C2-Al1 201.3(3), Al1-C6 200.9(3), Al1-C7 200.8(3), Al1-C8 201.1(3); C1-P1-C2 94.0(1), C1-P2-C2 96.4(1), P1-C1-P2 84.9(1), P1-C2-P2 84.7(1).

3 · [Li⁺(thf)₄] (thf = Tetrahydrofuran). Das Anion liegt in Form eines planaren P_2C_2 -Rings mit den Phosphoratomen in der 1,3-Position und *trans*-ständigen Arylsubstituenten vor. Ebenfalls in der Ringebene liegt das Aluminium-substituierte Kohlenstoffatom (Winkelsumme $\Sigma = 360^\circ$), während das dazu distale Kohlenstoffatom leicht pyramidalisiert ist ($\Sigma = 357.4^\circ$). Der $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-Al}(\text{sp}^3)$ -Abstand (201.3(3) pm) ist signifikant größer als der terminale Al-C-Abstand in $(\text{AlPh}_3)_2$ (195.8 pm^[14]) und entspricht dem im Alan-Addukt des Imidazol-2-ylidens (203.4 pm^[11]). Die signifikante Pyramidalisierung der Phosphoratome (Summe der Valenzwinkel: 336° (P1), 343° (P2)) führt zu zwei Paaren unterschiedlicher endocyclischer P-C-Abstände (175.6(3) und 176.9(3) sowie 172.6(3) und 173.2(3) pm), wobei die größeren Abstände mit der stärkeren Pyramidalisierung des P1-Atoms korrelieren. Die sonstigen Strukturparameter entsprechen denen von 1,3-Diphosphetan-2,4-diylen.^[5, 6]

Um die Bindungssituation im 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyli-2-ylidenid **2** und seinem Lewis-Säure-Addukt **3** zu verstehen, wurden Ab-initio-Rechnungen (B3LYP/6-31+G*^[15]) an den Modellverbindungen, *cyclo*-[P(CH₃)-C(SiH₃)P(CH₃)C]⁻ **X** und *cyclo*-[P(CH₃)C(SiH₃)P(CH₃)-C(AlMe₃)]⁻ **Y** durchgeführt.^[16] Diese weisen das Anion **X** als planaren P_2C_2 -Heterocyclus mit C_1 -Symmetrie aus. Ebenfalls in der Ringebene liegt das Siliciumatom, während die Substituenten der beiden pyramidalisierten Phosphoratome zueinander *trans*-ständig sind. Die Strukturverhältnisse im freien Anion **X** entsprechen denen des Lithiumaddukts *cyclo*-[P(CH₃)C(SiH₃)P(CH₃)C][Li(Me₂O)₃].^[17] Schema 2 zeigt re-



Schema 2. Bindungsparameter (**A**), Ladungsdichten und Wiberg-Bindungsindices (**B**) sowie kanonische Grenzstruktur (**C**) des 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyli-2-ylidenids *cyclo*-[P(CH₃)C(SiH₃)P(CH₃)C]⁻ **X**.

präsentative Strukturdaten (**A**) sowie die Ergebnisse einer Natural-bond-orbital(NBO)-Analyse (**B**)^[18] für das Anion **X**. Beide Kohlenstoffatome tragen eine negative Ladung, wobei diese vorwiegend in den zur Ringebene orthogonalen p_{π} -Orbitalen lokalisiert ist. Die π -Population am trigonalen Kohlenstoffatom beträgt 1.63 (für die Lokalisierung von zwei Elektronen im p -Orbital ergäbe sich ein Wert von 2.0). Das leere p -Orbital am dazu distalen Kohlenstoffatom wird hingegen durch eine Homo-Allyl-Resonanz mit den benachbarten „freien“ Elektronenpaaren an den Phosphoratomen aufgefüllt (die π -Population am digonalen C-Atom beträgt 1.02). Demnach kann das 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyli-2-ylidenid als ein cyclisches, anionisches Bis(phosphanyl)carben **C** angesehen werden, das durch die p -Elektronendichte des distalen carbanionischen Kohlenstoffatoms stabilisiert wird. Eine ähnliche Bindungssituation liegt bei Imidazol-2-ylidenen („Arduengo-Carben“) vor, wobei hier die p -Elektronendichte der zum Carbenkohlenstoffzentrum distalen C-C-Doppelbindung zur Stabilisierung des „Bis(amino)carbens“ beiträgt.^[19] Der für die Stammverbindung des cyclischen, anionischen Bis(phosphanyl)carbens *cyclo*-[P₂C₂H₃]⁻ berechnete Singulett-Triplett-Energieabstand $\Delta E(\text{S/T})$ beträgt 7.4 kcal mol⁻¹.^[20] Er liegt damit in der Größenordnung vom Dibromcarben^[21] und entspricht dem des hypothetischen Bis(phosphanyl)carbens C(PH₂)₂ ($\Delta E(\text{S/T}) = 7.3$ kcal mol⁻¹),^[22] ist aber um eine Zehnerpotenz kleiner als der des Imidazol-2-ylidens *cyclo*-[C(NHCH)₂] ($\Delta E(\text{S/T}) = 79.3$ kcal mol⁻¹).^[23]

Die Veränderungen in der Struktur von **X** beim Übergang zum Addukt **Y** äußern sich in zwei Paaren deutlich unterschiedlicher P-C-Abstände, in Übereinstimmung mit der experimentellen Festkörperstruktur von **3**. Die elektronische Störung, die das Carbenfragment durch Komplexierung durch die Lewis-Säure AlMe₃ erfährt, ergibt sich aus einer NBO-Analyse^[18] der Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Wellenfunktion von **Y**. Hiernach fließen 0.28 Elektronen in das AlMe₃-Fragment ab. Das Aluminiumatom ist schwach kovalent an das Carbenkohlenstoffatom gebunden (Wiberg-Bindungsindex 0.48^[24]). Die Natur eines Donor-Acceptor-Komplexes spiegelt sich darüber hinaus in der Laplace-Verteilung der Elektronendichte wider (Abbildung 2), die eine in Richtung auf das Aluminiumatom ausgerichtete Elektronenpaar-Domäne am Carbenkohlenstoffatom zeigt.

Experimentelles

2: Eine Lösung von 325 mg (0.5 mmol) **1** in 10 mL THF wird bei 25 °C mit 0.25 mL einer 2 M LDA-Lösung in Hexan versetzt. Es wird 3 h gerührt, wobei sich die rote Farbe der Reaktionslösung weiter vertieft. Nach

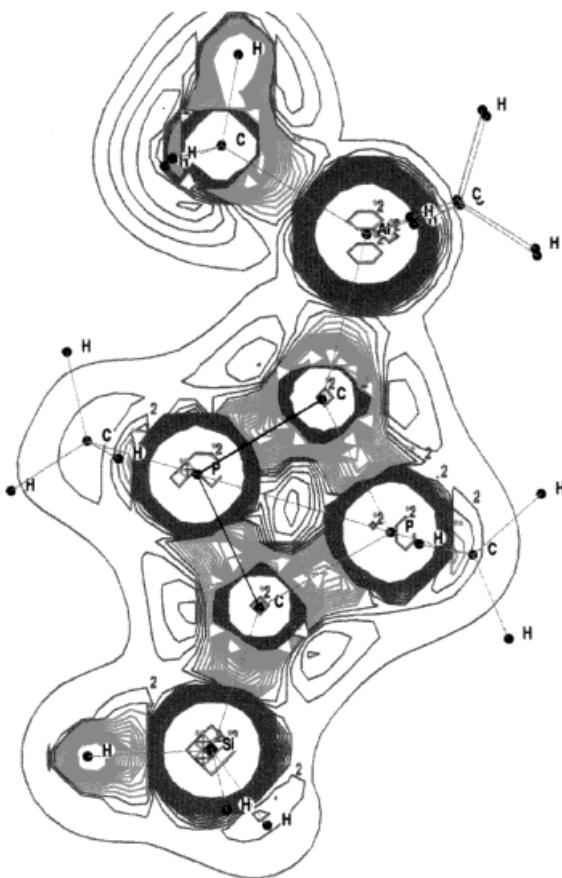


Abbildung 2. Laplace-Verteilung der Elektronendichte im 1,3-Diphosphacylobutan-2,4-diyli-2-ylidenid-Trimethylalan-Addukt $\text{cyclo-}[\text{P}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{SiH}_3)\text{P}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{AlMe}_3)]^- \text{Y}$.

Abziehen des Lösungsmittel und des gebildeten Amins sowie Waschen mit kaltem *n*-Pentan verbleibt $\mathbf{2} \cdot [\text{Li}(\text{thf})_n]^+$ als dunkelroter Feststoff. NMR-Daten (25°C , ohne Arylrest): $^{31}\text{P}[\text{H}]\text{-NMR}$ (THF): $\delta = 4.6$; $^1\text{H-NMR}$ (THF): $\delta = -0.57$ (s, SiCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (THF): $\delta = 2.5$ (t, $^3J(\text{C},\text{P}) = 2.7$ Hz, P₂CSiC), 121.4 (t, $^1J(\text{C},\text{P}) = 21.0$ Hz, P₂CSi), 158.8 (br., P₂CLi).

3: Eine Lösung von 0.5 mmol **2** in 10 mL THF wird tropfenweise und unter Röhren mit einer 2.0 M Lösung von Trimethylaluminium in Toluol versetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der verbleibende rote Rückstand aus wenig Tetrachlorethan umkristallisiert. Man erhält $\mathbf{3} \cdot [\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ in Form eines feuchtigkeitsempfindlichen, roten, kristallinen Feststoffes. Ausbeute 280 mg (55%). NMR-Daten (25°C , ohne Arylrest): $^{31}\text{P}[\text{H}]\text{-NMR}$ (THF): $\delta = -0.1$; $^1\text{H-NMR}$ (THF): $\delta = -0.65$, -0.18 (s, SiCH₃, AlMe₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (THF): $\delta = 2.0$, 2.6 (t, $^3J(\text{C},\text{P}) = 3.1$, 3.6 Hz, P₂CSiC und P₂CAI), 118.3 (t, $^1J(\text{C},\text{P}) = 28.4$ Hz, P₂CSi), 140.3 (t, J(C,P) = 29.9 Hz, P₂CAI).

Eingegangen am 6. April 1999 [Z13243]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3031–3034

Stichwörter: Carbenaddukte • Carbene • Phosphorheterocyclen

- [1] A. J. Arduengo III, M. Kline, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9704–9705.
- [2] Übersichten: a) M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 725–728; b) W. A. Hermann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2257–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162–2188, zit. Lit.
- [3] a) A. Igeau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466; b) M. Soleilhavoup, H. Grützmacher, A. Baceiredo, O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Nieger, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10959–10961; c) Übersichtsartikel: G. Bertrand, R. Reed, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 323–355, zit. Lit.

- [4] Zum Problem: Phosphaacetylen/Phosphanylcarben bei H₂PCH siehe: L. Nyulászi, D. Szieberth, J. Réffy, T. Veszprémi, *J. Mol. Struct.* **1998**, *455*, 91–95, zit. Lit.
- [5] a) E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640–642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 555–557; b) O. Schmidt, A. Fuchs, D. Gudat, M. Nieger, W. Hoffbauer, E. Niecke, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 995–998; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 949–952.
- [6] E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3213–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3028–3031.
- [7] a) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriell, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 309–338; b) H. Günther, D. Moskau, P. Bast, D. Schmalz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1242–1250; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1212–1220.
- [8] W. Bauer, P. von R. Schleyer in *Advances in Carbanion Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: V. Snieckus), Jai, Greenwich, CT, **1992**, S. 89, zit. Lit.
- [9] Diese Proben wurden durch Umsetzung von **1** mit *n*Bu₄Li in THF erhalten.
- [10] E. Niecke, M. Nieger, O. Schmidt, D. Gudat, W. W. Schoeller, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 519–522.
- [11] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724–9725.
- [12] Röntgenstrukturanalyse von **3**: $[\text{C}_{44}\text{H}_{76}\text{AlP}_2\text{Si}]^-[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_4]^+$, rote Kristalle, Kristallabmessungen $0.15 \times 0.40 \times 0.50$ mm; $M_r = 1017.41$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 10.7024(4)$, $b = 25.4123(9)$, $c = 24.0149(7)$ Å, $\beta = 102.670(2)^\circ$, $V = 6372.4(4)$ Å³, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 0.141$ mm⁻¹, $T = 123(2)$ K, $F(000) = 2240$. Auf einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer wurden mit Mo_{Kα}-Strahlung 54165 Reflexe bis $2\Theta_{\max} = 50^\circ$ gemessen, von denen 10547 unabhängige für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 anisotrop verfeinert, die H-Atome mit einem Reitermodell (Programme: SHELXS-97,^[13a] SHELXL-97^[13b]). Der endgültige Gütefaktor $wR2(F^2)$ betrug 0.1524 mit einem konventionellen $R(F) = 0.0516$ für 614 Parameter und 386 Restraints. Die *p-tBu*-Gruppen und zwei THF-Moleküle sind fehlgeordnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-130277“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, **1997**.
- [14] J. F. Malone, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2646–2648.
- [15] a) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ava, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 94 (Revision A.1)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [16] Berechnete^[15] Strukturdaten (B3LYP/6-31 + G*) für *cyclo-[P(CH₃)C(SiH₃)P(CH₃)C]⁻* (C_1 -Symmetrie): Abstände [pm]: P-C(Si) 179.2 und 179.6, P-C 176.8 und 178.1, C-Si 179.8; Winkel [°]: C-P-C 96.7 und 97.3, P-C-P 82.4 und 83.5; Winkelsummen Σ [°]: $\Sigma(\text{C}) = 359.2$, $\Sigma(\text{P}) = 326.3$ und 328.5. Berechnete^[15] Strukturdaten (B3LYP/6-31 + G*) für *cyclo-[P(CH₃)C(SiH₃)P(CH₃)C(AlMe₃)]⁻*: Abstände [pm]: P-C(Al) 173.1 und 178.7, P-C(Si) 175.9 und 179.8, C-Si 180.7, C-Al 204.0; Winkel [°]: C-P-C 92.7 und 96.0, P-C-P 86.3 und 85.1; Winkelsummen Σ [°]: $\Sigma(\text{C(Al)}) = 359.9$, $\Sigma(\text{C(Si)}) = 360.0$, $\Sigma(\text{P}) = 317.9$ und 334.9.
- [17] W. W. Schoeller, persönliche Mitteilung.

- [18] A. F. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
 [19] A. J. Arduengo III, H. V. Rasika, D. A. Dixon, R. C. Harlow, W. J. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6812–6822.
 [20] Der Singulett-Triplett-Energieabstand wurde nach CCSD(t)/6-311+G^{**}//B3LYP/6-31+G*, die Tripletzustände entsprechend auf dem UB3LYP-Niveau bestimmt. Die Werte wurden um die Nullpunktsschwingung korrigiert ((U)B3LYP/6-31+G*).
 [21] K. K. Ikura, W. A. Goddard III, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 48–51.
 [22] W. W. Schoeller, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.
 [23] D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180–4182.
 [24] Die weiteren Wiberg-Bindungsindizes für Y betragen: P-C(Al): 1.33, 1.14; P-C(Si): 1.07, 0.99; C-Si: 0.90; P-C(H₃): 0.86, 0.89; Al-C(H₃): 0.56.

Im Niemandsland der Sechsach-Koordination bei d⁰-Übergangsmetallkomplexen: Strukturvorhersagen für [WCl₅CH₃], [WCl₄(CH₃)₂] und [WCl₃(CH₃)₃]^{**}

Martin Kaupp*

Unter der wachsenden Zahl von Komplexen früher, hochvalenter Übergangsmetalle, welche die traditionellen Strukturregeln verletzen, nimmt die theoretisch vorhergesagte^[1–3] und experimentell bestätigte^[4] verzerrt trigonal-prismatische Struktur von Hexamethylwolfram [W(CH₃)₆] eine zentrale Rolle ein. Verwandte, stärker ionische d⁰-Komplexe wie [Zr(CH₃)₆]²⁺ oder [Ta(CH₃)₆][−] haben reguläre trigonal-prismatische Strukturen.^[2c, 4b, 5] Im Unterschied zu diesen faszinierenden Verbindungen ist die Mehrheit der hexakoordinierten d⁰-Komplexe oktaedrisch, wie z. B. die Hexahalogenide der Gruppe 6.^[3, 6] Ein Hauptunterschied^[1, 3, 7] zwischen diesen beiden Klassen von Komplexen besteht darin, daß zylindrische π-Donoren, wie Halogenide oder verwandte Liganden, das Oktaeder begünstigen, während reine σ-Donor-Liganden nichtoktaedrische Anordnungen bevorzugen. Letzteres kann im Rahmen relativ einfacher Valenzstruktur^[2a, 8] oder Molekülorbital-Modelle^[1, 2b,c, 3, 7, 9] hinreichend erklärt werden. Man sieht also scheinbar sehr verschiedene Strukturparadigmen innerhalb eng verwandter Reihen von Verbindungen. Sollte man dann nicht auch Komplexe mit Strukturpräferenzen zwischen Oktaeder und verzerrtem oder regulärem trigonalem Prisma finden können? Es existieren verschiedene Wege in dieses „Niemands-

land“. Ein Weg besteht darin, zylindrische π-Donor-Liganden wie Halogenide durch effektive einseitige π-Donoren zu ersetzen, wie z. B. in Thiolatkomplexen. Dies führt in das große und interessante Gebiet der Dithiolen-, Dithiolat- und verwandter Komplexe, deren trigonale Verdrillungswinkel tatsächlich einen großen Bereich zwischen Oktaeder und trigonalem Prisma abdecken,^[10] abhängig von der jeweiligen Bindungspolarität und der π-Donor-Fähigkeit der Liganden. Hier berichten wir über erste quantenchemische Rechnungen entlang eines alternativen Weges in diesen Zwischenbereich, über den nahezu nichts bekannt ist. Ausgehend von oktaedrischen WCl₆-Komplexen ersetzen wir sukzessive die π-Donor-Chloridliganden durch σ-Donor-Methylgruppen. Es werden Strukturvorhersagen für die ersten drei Glieder dieser [WCl_{6-n}(CH₃)_n]-Serie (*n*=1–3) sowie für den Fluorid-Komplex [WF₅CH₃] gemacht.

Abbildung 1 zeigt die wichtigsten, auf Gradientenkorrigiertem Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Niveau berechneten,^[11] stationären Punkte für [WCl₅CH₃] **1**. Es sei angemerkt, daß

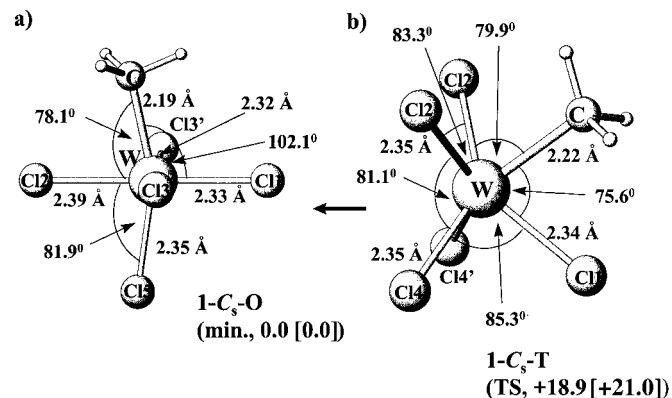


Abbildung 1. DFT-optimierte stationäre Punkte für [WCl₅CH₃] **1**; relative Energien in kJ mol^{−1} (Werte in eckigen Klammern beinhalten Korrekturen für Nullpunktsschwingungen). a) Verzerrt-oktaedrisches Minimum (**1-C_s-O**), weitere Winkel [°]: Cl1-W-Cl5 97.9, Cl1-W-Cl2 179.8, Cl3-W-Cl3' 166.3, Cl1-W-Cl3 87.0; b) trigonal-prismatischer Übergangszustand (**1-C_s-T**). (TS, +18.9 [+21.0])

dieser Komplex bereits hergestellt und IR- sowie ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde,^[12] über seine Struktur aber nichts bekannt war. Die Rechnungen ergeben ein verzerrt-oktaedrisches, C_s-symmetrisches Minimum als stabilste Struktur (**1-C_s-O**, Abbildung 1a). Die Methylgruppe und der hierzu *trans*-ständige Chloridligand sind charakteristisch in Richtung eines der *cis*-Liganden geneigt. Dies führt zu einer leichten Stabilisierung relativ zu einem C_{4v}-Schweratomskelett (um ca. 7 kJ mol^{−1}), und Populationsanalysen deuten dies als Folge einer leicht verbesserten W-C-Bindung.^[13] Eine Konfiguration, in der die Methylgruppe zwischen beider *cis*-Liganden weist, ist energetisch fast ununterscheidbar, hat aber auf diesem theoretischen Niveau eine kleine imaginäre Schwingungsfrequenz von ca. i17 cm^{−1}. Wir schließen daraus, daß die Methylgruppe und der *trans*-Ligand nahezu ohne Barriere über der Ebene der *cis*-Liganden rotieren können. Eine trigonal-prismatische Struktur, ebenfalls mit C_s-Symmetrie (**1-C_s-T**, Abbildung 1b), ist ein tiefliegender Übergangszustand (transition state, TS), nur ca. 20 kJ mol^{−1} über dem Oktaeder-Minimum. Dies ist bemer-

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Kaupp

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart
Fax: (+49) 711-689-1702
E-mail: kaupp@vsibm1.mpi-stuttgart.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) durch ein Heisenberg-Stipendium sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Ich danke Prof. Dr. A. Haaland (Oslo) für anregende Diskussionen sowie Dr. M. Bühl (Zürich) für hilfreiche Kommentare zum Manuscript.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (eine Abbildung mit berechneten IR-Spektren für [WCl₅CH₃]) sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.