

JOM 23909

## Metall-Komplexe von Heteroarenen

### VI. \* Hexakis ( $\eta^1$ -phosphinin)chrom: Synthese, Struktur und Redoxverhalten \*\*

Christoph Elschenbroich, Mathias Nowotny, Jörg Kroker, Andreas Behrendt, Werner Massa und Sigrid Wocadlo

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Strasse, W-3550 Marburg (Deutschland)

(Eingegangen den 4. Juni 1993)

#### Abstract

Two alternative pathways, metal-atom ligand-vapor cocondensation and ligand substitution at bis(2,4-dimethyl- $\eta^5$ -pentadienyl)chromium, lead to hexakis( $\eta^1$ -phosphinine)chromium(0), **10**. According to an X-ray crystal structure determination the  $\text{CrP}_6$  core represents an almost ideal octahedron, the bond lengths  $d(\text{Cr}-\text{P})$  226.5 pm being particularly short. Whereas the intraligand bond-lengths experience only minor changes upon  $\eta^1$ -coordination of phosphinine, the changes in the  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - and  $^{31}\text{P}$ -NMR parameters are substantial. Compared with hexakis( $\eta^1$ -phenylisocyanide)chromium, the UV/VIS spectrum of **10** displays a bathochromic shift in the MLCT region which attests to a stronger  $\pi$ -acceptor character of phosphinine. The attendant propensity of this ligand to stabilize the oxidation state  $\text{Cr}^0$  manifests itself in the redox potentials for the couples  $\text{CrL}_6^{+/0}$  which are increasingly anodic according to the sequence  $\text{Cr}(\text{bpy})_3 < \text{Cr}(\text{PhNC})_6 < \text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5\text{P})_6 < \text{Cr}(\text{CO})_6$ .

#### Zusammenfassung

Zwei alternative Zugangswege, Metallatom-Ligand Cokondensation und Ligandensubstitution an Bis(2,4-dimethyl- $\eta^5$ -pentadienyl)chrom, führen zu Hexakis( $\eta^1$ -phosphinin)-chrom(0), **10**. Die Kristallstrukturbestimmung an **10** liefert ein nahezu ideales  $\text{CrP}_6$  Oktaeder mit den besonders kurzen Bindungslängen  $d(\text{Cr}-\text{P}) = 226.5$  pm. Die Intraligand-Bindungslängen ändern sich bei  $\eta^1$ -Koordination des Phosphinins nur geringfügig, deutlichere Änderungen erfahren die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR Parameter. Das UV/VIS Spektrum von **10** weist im MLCT Bereich, verglichen mit Hexakis( $\eta^1$ -phenylisocyanid)chrom, eine bathochrome Verschiebung auf, woraus auf stärkeren  $\pi$ -Akzeptorcharakter des Liganden Phosphinin geschlossen wird. Die hiermit einhergehende Fähigkeit, die Oxidationsstufe  $\text{Cr}^0$  zu stabilisieren, spiegelt sich in den Redoxpotentialen des Paares  $\text{CrL}_6^{+/0}$  wider, die in der Reihe  $\text{Cr}(\text{bpy})_3 < \text{Cr}(\text{PhNC})_6 < \text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5\text{P})_6 < \text{Cr}(\text{CO})_6$  in anodischer Richtung zunehmen.

#### 1. Einleitung

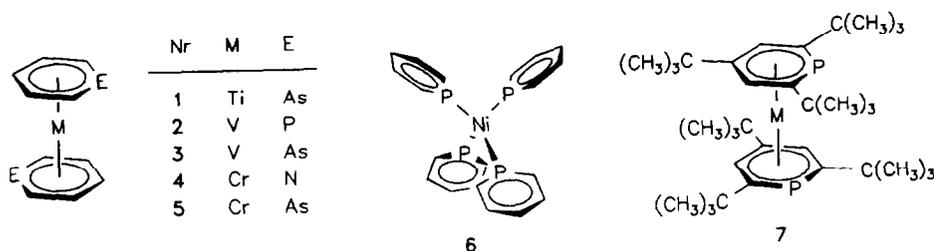
Im Studium der koordinativen Eigenschaften eines "neuen" Liganden kommt homoleptischen Komplexen desselben hohe Bedeutung zu. Besondere Beachtung schenken wir in unseren Untersuchungen zur Koordinationschemie der Heteroarene der Gruppe 15,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{E}$  (E = N, P, As), den unsubstituierten Grundkörpern.

Als zentrale Fragen sind hierbei die nach der Bevorzugung von  $\sigma(\eta^1)$ - oder  $\pi(\eta^6)$ -Koordination sowie die nach der Abhängigkeit des Koordinationsmodus' von der d-Elektronenkonfiguration des Zentralmetalls und der Ordnungszahl des Heteroatoms E zu nennen. Im Bereich der frühen Übergangsmetalle haben wir mit den Synthesen von Bis( $\eta^6$ -arsenin)titan, **1** [1], Bis( $\eta^6$ -phosphinin)vanadium, **2** [2], Bis( $\eta^6$ -arsenin)vanadium, **3** [1], Bis( $\eta^6$ -pyridin)chrom, **4** [3] und Bis( $\eta^6$ -arsenin)chrom, **5** [4] die Koordination über das Ligand- $\pi$ -System sichergestellt, das späte Übergangsmetall Nickel hatte im Tetrakis( $\eta^1$ -phosphinin)nickel **6** seine Neigung zur  $\sigma$ -Komplexbildung dargetan [5].

Correspondence to: Prof. Dr. Ch. Elschenbroich.

\* V. Mitteilung; Ref. 6.

\*\* Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.



Die Lücke für E = P in der Klasse der Chromkomplexe hatten wir zunächst mit der Synthese von Bis[2,4,6-(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>- $\eta^6$ -phosphinin]chrom, **7** geschlossen [6], uns aber anschließend verstärkt dem System C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>P/Cr zugewandt: Ist Chrom als Zentralmetall möglicherweise bereit, mit dem Liganden Phosphinin beide Koordinationsformen einzugehen?

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Darstellung von **10**

Während sich die Synthese von **5** durch Metallatom-Ligand Cokondensation problemlos gestaltet hatte [4], lieferte dieses Verfahren im Falle der Paarung Pyridin/Chrom lediglich grüne Lösungen solvatisierter Chromatome, die sich zwar in Folgereaktionen als Quelle für Cr<sup>0</sup> einsetzen ließen, die jedoch beim Versuch der Isolierung von ( $\eta^6$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cr bzw. ( $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>6</sub>Cr durch Abpumpen von überschüssigem Liganden unter Abscheidung pyrophoren Chroms zerfielen [3]. Bei der Cokondensation von Phosphinin **8** mit Chromatomen wird nach Aufarbeitung hingegen ein roter, weder sublimativ noch chromatographisch zu reinigender Feststoff erhalten, der nur geringe Luftempfindlichkeit und erstaunlich hohe thermische

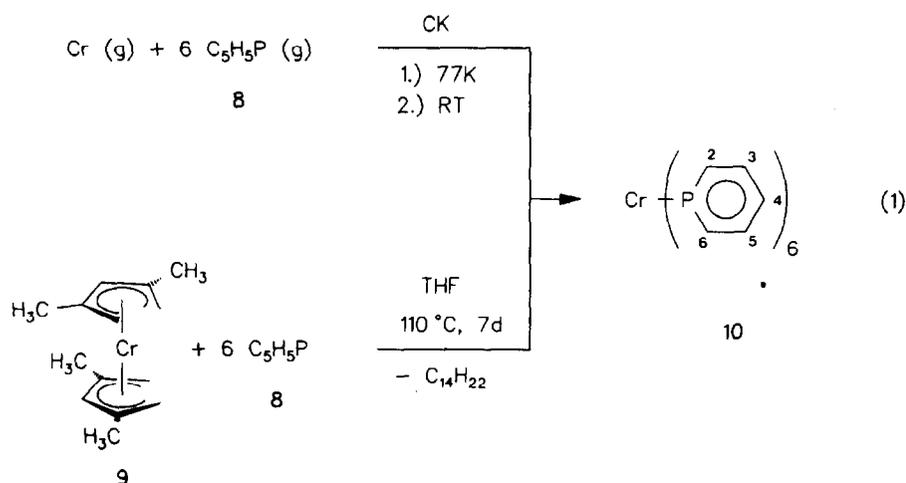
Stabilität aufweist. Ein Rohprodukt ähnlichen Charakters wird auf dem alternativen Zugangsweg der Liganden-Substitution am offenen Chromocen Bis(2,4-dimethylpentadienyl)chrom, **9** [7], unter Oxidationsstufenwechsel erhalten (Gl. (1)).

Die Gewinnung von analysenreinem Hexakis( $\eta^1$ -phosphinin)chrom, **10**, gelang schließlich durch Erhitzen einer Lösung des Rohproduktes in <sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>O auf 120°C: innerhalb von 5 Tagen scheiden sich hierbei am kalten Teil des Schlenkrohres grün-metallisch glänzende, in Durchsicht tiefrote Nadeln von **10** ab. **10** ist, auch in kristalliner Form, luftempfindlich. Lösungen von **10** in Toluol, THF oder Hexan zeigen eine intensiv weinrote Farbe, in Pyridin oder Acetonitril findet Zersetzung statt. Kristallines **10** zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 280°C und sublimiert im Hochvakuum nicht. Demgemäß ist im EI-Massenspektrum ein M<sup>+</sup> Peak nicht auffindbar.

### 2.2. Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturbestimmung an **10** [8 \*] erweist die oktaedrische Koordination des Chroms durch sechs

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



Phosphininmoleküle (Abb. 1). Im Gegensatz zur Struktur des Hexakis( $\eta^1$ -phenylisocyanid)chroms(0), **11** (Raumgruppe  $R3$ ), [9] liegen in **10** (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) die Ebenen jeweils *trans*-ständiger Phosphininliganden nicht parallel orientiert vor. Daher ist die für **10** maximal mögliche Punktsymmetrie  $T_h$  im Kristall auf  $C_1$  erniedrigt, ja es finden sich sogar zwei kristallographisch unabhängige Moleküle ohne Eigensymmetrie im Kristall, die sich in den Stellungen der Ringebenen zueinander unterscheiden (Abb. 1 und 2, Tab. 1). Alle Ringe sind im Rahmen der (relativ hohen, s. Exp. Teil) Fehlergrenzen planar (max. Abweichungen 1–4, im Mittel 2 pm), die Cr–P-Bindungen liegen gut in diesen Ebenen (max. Abwinkelung  $4^\circ$ ). Die Konformation der beiden  $(C_5H_5P)_6Cr$ -Moleküle im Kristall läßt sich so beschreiben, daß bezogen auf die P–Cr–P-Achse mit am ehesten coplanaren Phosphinin-Ringen (P2–Cr1–P5 bzw. P7–Cr2–P11) in den dazu äquatorialen Ebenen die Ringe annähernd propellerartig stehen. Die beiden Moleküle unterscheiden sich hauptsächlich in den "Anstellwinkeln" der Propeller (an Cr1: P1  $+4^\circ$ , P3  $-77^\circ$ , P4  $-25^\circ$ , P6  $-58^\circ$ ; an Cr2: P8  $25^\circ$ , P9  $64^\circ$ , P10  $36^\circ$ , P12  $62^\circ$ ) und damit auch in den Diederwinkeln *trans*-ständiger Ringe (Tab. 1). Über die Symmetriezentren der Raumgruppe  $P\bar{1}$  werden zu beiden chiralen "Links" bzw. "Rechts"-Propellern die jeweiligen enantiomeren Formen erzeugt. Die Verdrillung der *trans*-ständigen Phosphininpaare ist zweifellos eine Konsequenz der Wechselwirkung der *ortho*-Ringprotonen mit den *cis*-ständigen Liganden und von Packungseinflüssen. In **11** ist die sterische Wechselwirkung durch die Einschlebung von –NC– Einheiten zwischen Zentralmetall und Arylrest hingegen unterdrückt.

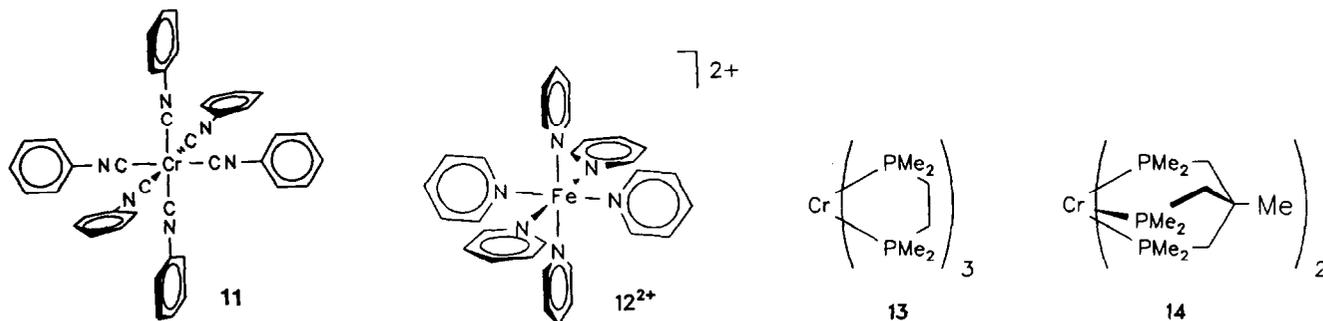
Dieses schlichte Distanzargument wird allerdings durch den Befund relativiert, daß im Kation  $(\eta^1-C_5H_5N)_6Fe^{2+}$  (**12<sup>2+</sup>**) ebenfalls coplanare *trans*-ständige Pyridinpaare vorliegen, der Spezies **12<sup>2+</sup>** somit die Symmetrie  $T_h$  zukommt [10]. Was die Bindungslängen in **10** betrifft (Tab. 1), ist die kurze Distanz Cr–P (Mittel 226.5 pm) bemerkenswert. Sie unter-

schreitet die entsprechenden Werte in den beiden einzigen homoleptischen  $Cr^0$ -Phosphankomplexen, für die Kristallstrukturanalysen vorliegen, deutlich: **13** (Cr–P 231.3 pm [11]) und **14** (Cr–P 228.7 pm [12]) und unterstreicht damit den beträchtlichen Doppelbindungscharakter, welcher der M–P Bindung in ( $\eta^1$ -Phosphinin)metall-Komplexen zukommt [5,13].

Aufgrund der erwähnten sterischen Überfrachtung fällt die Abstandsverkürzung der Cr–P Bindung durch Mehrfachbindungsanteile im sechsfach koordinierten Komplex **10** nicht so groß aus wie im vierfach koordinierten Komplex **6** [5]. Geringfügige Verkürzungen – relativ zum freien Liganden [14] – weisen auch die Bindungsabstände im  $\eta^1$ -koordinierten Phosphinin auf. Analoge Bindungslängenverkürzungen beim Übergang von freiem zu  $\eta^1$ -koordiniertem Phosphinin wurden auch für  $(\eta^1-C_5H_5P)Mo(CO)_5$  (**15**) beobachtet [15]. Diese Befunde, die der durch  $Cr \rightleftharpoons P$  Rückbindung bewirkten Besetzung des intraligandantibindenden  $b_1(\pi^*)$  Orbitals zu widersprechen scheinen, werden nachfolgend im Lichte der spektroskopischen Parameter von **10** diskutiert.

### 2.3. Spektroskopische Daten

Die  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR Spektren von **10** zeigt Abb. 3, die zugehörigen Parameter finden sich in Tabelle 2 gemeinsam mit den Daten für  $(\eta^1-C_5H_5P)Mo(CO)_5$  (**15**), neben **6** dem bislang einzigen Beispiel für  $\eta^1$ -koordiniertes, unsubstituiertes Phosphinin [16]. Während die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -Signale negative Koordinationsverschiebungen erfahren, ist diese für das  $^{31}P$ -Signal positiv. Neben dem diagnostischen Wert [17 \*] für den Nachweis einer  $\eta^1$ -Koordination des Phosphinins [18] bieten diese Befunde auch Hinweise auf die Bindungsverhältnisse in ( $\eta^1$ -Phosphinin)metall-Komplexen. Dies gilt ebenfalls für die koordinationsbedingten Änderungen der Kopplungskonstanten  $J(HP)$ : der Wert  $^1J(HP)$  für die *ortho*-Protonen nimmt bei  $\eta^1$ -Bindung des Phosphinins ab, die Werte  $^3J(HP)$  und  $^4J(HP)$  für die *meta*- und *para*-Protonen hingegen zu.



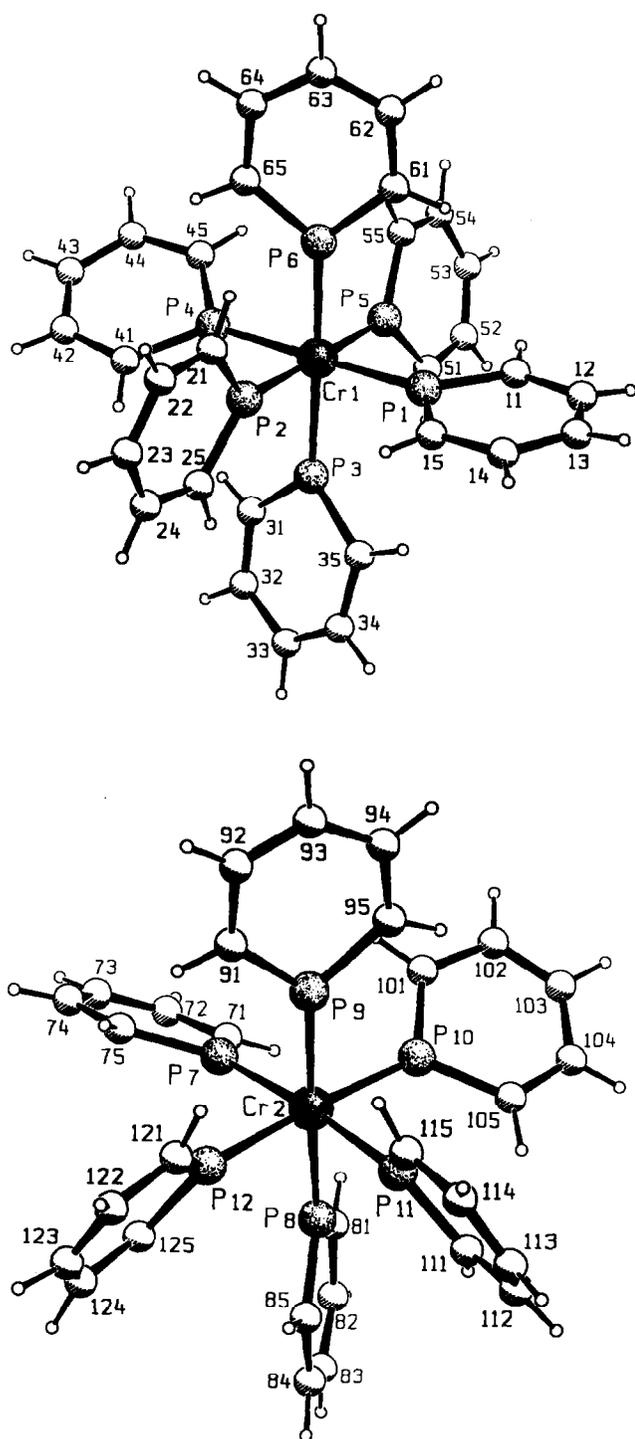
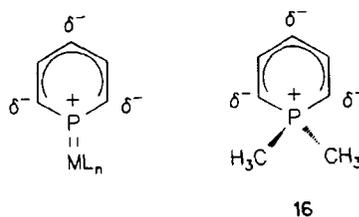


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung [33] der beiden unabhängigen Moleküle von **10** im Kristall mit den Atombezeichnungen.

Analog gerichtete Änderungen der NMR-Parameter, allerdings betragsmäßig wesentlich ausgeprägter, erfährt  $\lambda^3$ -Phosphinin beim Übergang in das 1,1-Dimethyl- $\lambda^5$ -Phosphinin (**16**) [19a] (Tab. 2). Somit erscheint ein Vergleich der Elektronenstruktur des  $\eta^1$ -

( $\lambda^3$ -Phosphinins) mit der des freien  $\lambda^5$ -Phosphinins angebracht (2).



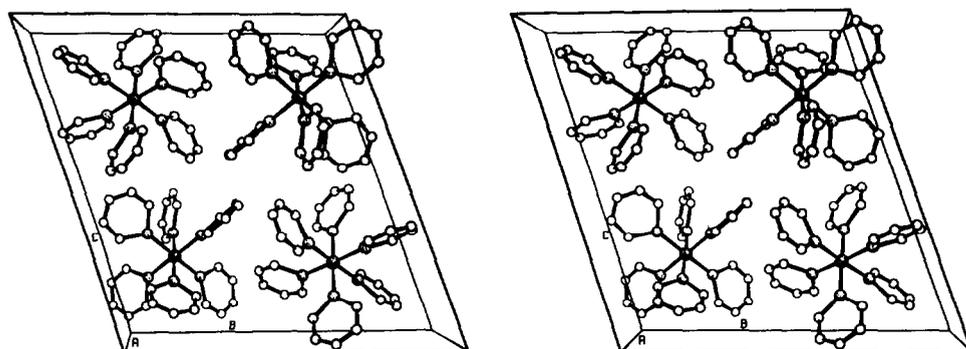
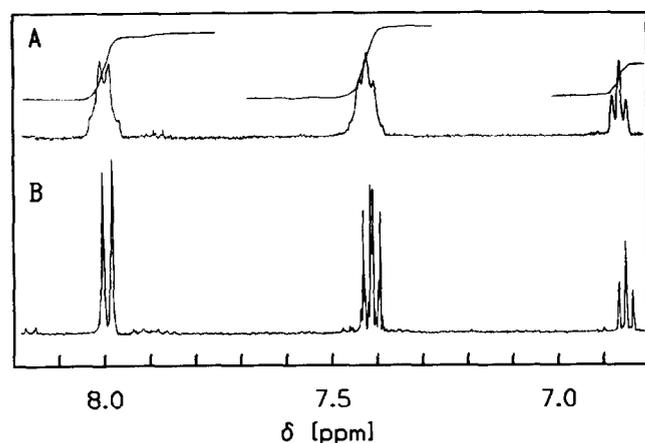
16

Demnach wäre für das  $\eta^1$ -koordinierte  $\lambda^3$ -Phosphinin der Beitrag einer Ylid-Grenzstruktur zu diskutieren, der die kurze Metall-Phosphorbindung deutet. Die Verkürzung der P-C Bindungen in **10** könnte auf Orbitalkontraktion, bedingt durch die positive Formalladung auf dem P Atom, zurückzuführen sein. Die mit der Beteiligung einer Phosphoniumylid Grenzstruktur implizierte Erhöhung der  $\pi$ -Elektronendichte im  $C_5$  Teil des  $\eta^1$ -koordinierten Phosphinins hat allerdings nur geringfügige Auswirkungen auf die C-C Bindungslängen, da das Orbital  $\psi_3$  des Pentadienylsystems nichtbindend ist (Koeffizienten: 0.577, 0, -0.577, 0, 0.577) [20\*].

Gravierender fallen die  $\eta^1$ -koordinationsbedingten Änderungen der Abschirmungs- und Kopplungsverhältnisse aus. Sie sind mit dem Aufbau von Phosphoniumylid-Charakter vereinbar, indem die chemischen Verschiebungen die modifizierte Ladungsverteilung und die Kopplungskonstanten die Variation der  $\pi$ -Bindungsordnung widerspiegeln.

Das IR-Spektrum des Komplexes **10** zeigt einen Habitus, welcher dem des freien Liganden **8** [19b] weitgehend ähnelt (Daten: Experimenteller Teil). Demnach ist in **10** von geringer kinematischer Kopplung der Ligandenschwingungen auszugehen. Die kleinen Frequenzverschiebungen des Phosphinins beim Übergang in den  $\eta^1$ -koordinierten Zustand sind in Einklang mit dem Befund, daß sich auch die Intraligand-Bindungsabstände nur unwesentlich ändern. Besonderes Interesse kommt in Anbetracht des kurzen Cr-P Bindungsabstandes in **10** der Bande  $\nu_{Cr-P}$  zu. Für diese läßt sich die, allerdings sehr intensitätsschwache, Absorption bei  $141\text{ cm}^{-1}$  anführen. Sie ähnelt in ihrer Lage der Bande  $\nu_{Ni-P}^{as} = 168\text{ cm}^{-1}$ , die für  $(\eta^1-C_5H_5P)_4Ni$ , **6** [5], gefunden wurde. Im Gegensatz zu **6** steht aber für **10**, bedingt durch die hohe Extinktion im sichtbaren Spektralbereich, eine Bestätigung dieser Zuordnung durch Raman-Spektroskopie noch aus.

Das UV/VIS Spektrum von **10** zeigt große Ähnlichkeit zu dem von **11** (Abb. 4), was sich schon im äußeren Erscheinungsbild der Substanzen ankündigt: die Komplexe **10** und **11** sind intensiv rot,  $Cr(PF_3)_6$  hingegen ist weiß [21]. Für oktaedrische Komplexe der

Abb. 2. Stereobild [33] einer Elementarzelle von **10**.Abb. 3.  $^1\text{H}$ -NMR (A) und  $^1\text{H}(^{31}\text{P})$ -NMR (B) Spektren der Verbindung **10** (THF- $d_8$ , 500 MHz;  $T$  30°C).

Konfiguration  $\text{M}(\text{d}^6)$  im starken Feld sind die spin-erlaubten Übergänge  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$  und  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$  zu erwarten, die Anregungen des Typs  $\text{d}\pi \rightarrow \text{d}\sigma^*$  entsprechen [22]. Wie im Falle des Phenylisocyanidkomplexes **11** [23] ist jedoch auch für den Phosphininkomplex **10** anzunehmen, daß aufgrund der niedrigen energetischen Lage der Ligand  $\pi^*$  Orbitale [24] als Anregungen niedrigster Energie solche vom MLCT Typ auftreten sollten. Die spektralen Charakteristika von **10** (Tab. 3) stützen diese Vermutung, indem im Bereich oberhalb 300 nm, der an die Intraligandenanregungen ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) grenzt, Banden hoher Extinktion auftreten, die Solvatochromie zeigen. Verglichen mit **11** erscheinen diese Banden für **10** langwellig verschoben. In Anbetracht des wohl schwachen  $\sigma$ -Donator Charakters von Phosphinin dürfte diese

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) in **10** ( $n$  = Ringnummer = Nummer des P-Atoms)

Cr1-P1	225.9(7)	Cr2-P7	226.9(7)
Cr1-P2	227.2(6)	Cr2-P8	225.9(7)
Cr1-P3	227.3(7)	Cr2-P9	225.9(7)
Cr1-P4	226.3(7)	Cr2-P10	227.5(6)
Cr1-P5	226.9(6)	Cr2-P11	228.0(7)
Cr1-P6	224.3(7)	Cr2-P12	225.6(6)
Mittel	226.3	Mittel	226.6
P-Cr1-P ("180°")	176.8(3)–178.4(3)°	P-Cr2-P ("180°")	174.6–177.8°
Mittel	177.5°	Mittel	176.6°
P-Cr1-P ("90°")	86.9(2)–92.8(2)°	P-Cr2-P ("90°")	85.8(2)–93.2(2)°
Mittelwerte äquivalenter Bindungslängen und Winkel in den Phosphinin-Ringen (Standardabweichungen aus der Mittelung)			
Pn-Cn1/Cn5	172.0(18)	Cn1-Pn-Cn5	101.6(8)°
Cn1-Cn2/Cn4-Cn5	140.7(19)	P-C-C an 2,6-Position	124.3(15)°
Cn2-Cn3/Cn3-Cn4	137.0(24)	C-C-C an 3,5-Position	122.6(18)°
		C-C-C and 4-Position	124.5(21)°
Diederwinkel <i>trans</i> -ständiger Ringebenen (Nummern der P-Atome)			
1 4	25.4°	7 11	37.2°
2 5	21.6°	8 9	63.5°
3 6	42.0°	10 12	85.4°

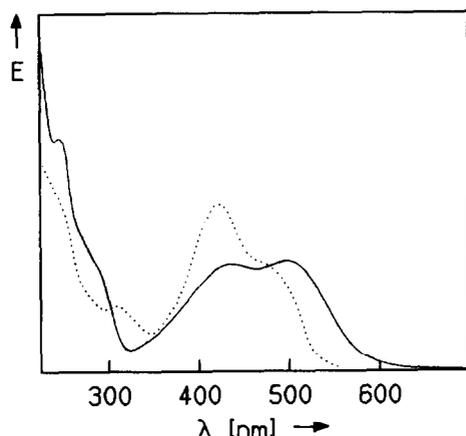


Abb. 4. UV/VIS-Spektren der Verbindungen **10** (—, THF) und **11** (·····, Isopentan/Et<sub>2</sub>O 1:1 [23]).

Lage vor allem aus dessen ausgeprägter  $\pi$ -Akzeptornatur resultieren.

Findet sich die Ähnlichkeit der UV/VIS Spektren von Cr(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>P)<sub>6</sub>, **10**, und Cr(CNC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>, **11**, auch im Redoxverhalten wieder? Im Falle des Isocyanidkomplexes **11** lassen sich cyclovoltammetrisch drei quasireversible Elektronenübertragungen beobachten [25]. Der Phosphininkomplex **10** wird in erster Stufe bei beliebigen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten  $v$  reversibel oxidiert [ $E_{1/2}$  (+/0) = 0.14 V;  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 50$  mV;  $r = I_a/I_c = 1.1$ ]. Die Zweitoxidation ist nur bei  $v > 100$  mV s<sup>-1</sup> reversibel [ $E_{1/2}$  (2+/+) = 0.49 V;  $\Delta E_p = 69$  mV;  $r = 1.4$ ], die Drittoxidation im

TABELLE 3. UV/VIS-Daten der Komplexe **10** und **11**

	$\lambda_{\max}$ (nm)		$\epsilon \times 10^{-3}$ (l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\max}$ (nm)		$\epsilon \times 10^{-3}$ (l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
	a	b		c		
<b>10</b>	244	246	40	<b>11</b>		
	284	288	20		310	36
	430	443	18.4		394	73
	492	510 sh	18.8		458 sh	46

<sup>a</sup> In THF. <sup>b</sup> In Methylcyclohexan. <sup>c</sup> In Isopentan/Diethylether 1:1.

verfügbaren Bereich  $v \leq 2$  V s<sup>-1</sup> irreversibel [ $E_{pa}$  (3+/2+) = 0.93 V]. Im kathodischen Bereich erscheint eine quasireversible Welle [ $E_{1/2} = -2.25$  V;  $\Delta E_p = 66$  mV, abhängig von  $v$ ;  $r = 0.57$ ], deren Parameter mit denen des freien Liganden C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>P übereinstimmen. Auch die Oxidationswelle bei -1.42 V, die auf einen ECE Mechanismus des Liganden schließen läßt, findet sich wie für C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>P im Cyclovoltammogramm von **10**. Der Befund, daß der Peakstrom der Welle bei -2.25 V zeitlich zunimmt, verleitet zu der Vermutung, daß dieses Signal der Reduktion freien Phosphinins entspricht, welches durch chemische Zersetzung im Medium der Probelösung und nicht durch Elektronentransfer-induzierte Metall-Ligand Spaltung entsteht. Allerdings raubt die Nähe der Redoxpotentiale für die Paare Cr(bpy)<sub>3</sub><sup>0/-</sup> und bpy<sup>0/-</sup> bzw. Cr(tpy)<sub>2</sub><sup>0/-</sup> und tpy<sup>0/-</sup> [26] und die Abwesenheit von freiem Phosphinin in den NMR-Probelösungen dieser Deutung des Cyclovoltammograms im kathodischen Bereich Überzeugungskraft. Eine endgültige Klärung des Verhaltens

TABELLE 2. <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Parameter der Komplexe Hexakis( $\eta^1$ -phosphinin)chrom, **10**, Tetrakis( $\eta^1$ -phosphinin)nickel, **6** [5], ( $\eta^1$ -Phosphinin)(pentacarbonyl)molybdän, **15** [16], des Liganden Phosphinin **8** sowie, zum Vergleich, des 1,1-Dimethyl- $\lambda^5$ -phosphinins, **16** [19], gemessen in THF-*d*<sub>8</sub> (chemische Verschiebungen  $\delta$  in ppm und Kopplungskonstanten in Hz)

	<b>8</b>	<b>10</b>	<b>6</b>	<b>15</b>	<b>16</b> <sup>d</sup>
$\delta_{H_{2,6}}$ ( $\Delta\delta$ )	8.77	8.00 (-0.77)	(-0.57)	8.5(-0.1)	3.98 (-4.79)
<sup>2</sup> J(HP)	38.5	n.a. <sup>b</sup>		26	17.1
<sup>3</sup> J(H <sub>2,6</sub> H <sub>3,5</sub> ) <sup>a</sup>	-	11.0			
$\delta_{H_{3,5}}$ ( $\Delta\delta$ )	7.87	7.41 (-0.46)	(-0.22)	7.7(0.0)	6.70 (-1.17)
<sup>3</sup> J(HP)	8.1	n.a. <sup>b</sup>		20	34.0
<sup>3</sup> J(H <sub>3,5</sub> H <sub>4</sub> )	-	8.0			
$\delta_{H_4}$ ( $\Delta\delta$ )	7.55	6.85 (-0.70)	(-0.38)	7.4(0.0)	4.62 (-2.93)
<sup>4</sup> J(HP)	3.3	n.a. <sup>b</sup>		6	7.5
$\delta_P$ ( $\Delta\delta$ )	206.5	270.8 (64.3)	(6.8)	<sup>c</sup>	
$\delta_{C_{2,6}}$ ( $\Delta\delta$ )	155.1	151.6 (-3.5)	(-8.2)	151.0(-3.1)	67.5 (-87.6)
<sup>1</sup> J(CH)	156.3	155.0			
<sup>1</sup> J(CP)	54.0	n.a. <sup>b</sup>			
$\delta_{C_{3,5}}$ ( $\Delta\delta$ )	134.7	136.2 (1.5)	(-1.7)	137.2(3.6)	139.2 (4.5)
<sup>1</sup> J(CH)	154.9	152.0			
<sup>2</sup> J(CP)	14.3	n.a. <sup>b</sup>			
$\delta_{C_4}$ ( $\Delta\delta$ )	129.8	121.4 (-8.4)	(-5.8)	127.2(-1.6)	94.0 (-35.8)
<sup>1</sup> J(CH)	160.0	160.5			
<sup>3</sup> J(CP)	22.0	n.a. <sup>b</sup>			

<sup>a</sup> Experimenteller Linienabstand, Spinsystem höherer Ordnung. <sup>b</sup> n.a. = nicht ausgelöst. <sup>c</sup> Datum nicht verfügbar. Zur Tieffeldkoordinationsverschiebung des <sup>31</sup>P-NMR Signals bei  $\eta^1$ -Bindung von Phosphininen vergl. Ref. 17. <sup>d</sup> Werte in Klammern: Verschiebungsänderung  $\lambda^5$ -Phosphinin relativ zu  $\lambda^3$ -Phosphinin.

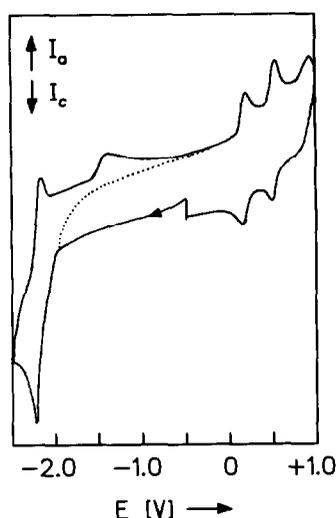


Abb. 5. Cyclovoltammogramme der Verbindung **10** in den Potentialbereichen  $-2.5 < E < +1.5$  V (—) und  $-1.8 < E < 1.0$  V (·····) im Medium 1,2-Dimethoxyethan/Tetrabutylammoniumperchlorat gegen GKE ( $\nu = 100$  mV s $^{-1}$ ,  $T = -45^\circ\text{C}$ ).

von **10** bei der Reduktion muß spektroelektrochemischen Untersuchungen (Elektrolyse + EPR) vorbehalten bleiben, bei denen die Produkte des Elektronentransfers eindeutig identifiziert werden.

Interessant ist aber bereits an dieser Stelle ein Vergleich der Potentiale für die Redoxpaare  $\text{CrL}_6^{+/0}$ , welche in Tabelle 4 aufgeführt sind. Demnach nimmt die Fähigkeit der Liganden L, die Oxidationsstufe Cr $^0$  zu stabilisieren, in der Reihe  $\text{bpy} < \text{CNPh} < \text{C}_5\text{H}_5\text{P} < \text{CO}$  zu, d.h. Phosphinin im  $\eta^1$ -Modus ist ein schwächerer  $\sigma$ -Donor und/oder stärkerer  $\pi$ -Akzeptor als Phenylisocyanid, in dieser Eigenschaft dem Kohlenmonoxid jedoch unterlegen. Die relativ geringe Potentialdifferenz  $\delta E_{1/2}$  für die Erst- und Zweitoxidation von **10** ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß  $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$  als Ligand aufgrund der hohen energetischen Lage seines gefüllten  $b_1(\pi)\text{MO}$ 's eine  $\pi$ -Donorwirkung ent-

falten und damit auch höhere Metalloxidationsstufen stabilisieren kann.

### 3. Abschließende Bemerkungen

Bereits die Betrachtung des begrenzten vorliegenden Materials zeigt, daß dem Phosphinin als Komplexligand eine bemerkenswerte Vielseitigkeit zukommt, die aus Besonderheiten seiner Elektronenstruktur und seiner ambidenten Natur folgt, indem Phosphinin die Eigenschaften eines Aromaten mit denen eines akzeptorstarken Phosphans in sich vereint. Einem systematischen Ausbau seiner Chemie stand bislang die relativ begrenzte Zugänglichkeit des Grundkörpers  $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$  im Wege. Möglicherweise ist mit Mathey's neuer Phosphininsynthese [27] eine Revision dieser Lage eingetreten. Aus der Palette attraktiver Folgeuntersuchungen seien nur die Fragen nach der möglichen Rolle des Phosphinins als Brückenligand, der Existenz von (Phosphinin)metallhydriden und der Eignung phosphananaloger Phosphininkomplexe in katalytischen Cyclen angeführt.

### 4. Experimenteller Teil

#### 4.1. Arbeitsmethoden und Geräte

Alle Arbeiten wurden unter getrocknetem, nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas in Schlenk-Technik durchgeführt. NMR-Spektren: Die Probelösungen in abgeschmolzenen Röhren wurden mittels EPR auf Abwesenheit von paramagnetischen Verunreinigungen (z. B. isostrukturelle Radikalkationen) überprüft und gegebenenfalls bis zu deren Zerstörung bei  $70^\circ\text{C}$  getempert. Die Messungen erfolgten an den Geräten Bruker AC-300, AM-400 und AM-500 (Meßfrequenzen  $^1\text{H}$  (300.13, 400.13 bzw. 500.13 MHz),  $^{13}\text{C}$  (75.47, 100.61 bzw. 125.77) und  $^{31}\text{P}$  (161.98 MHz), Standard: restliches undeutertes Lösungsmittel ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ),  $\delta$  rel. TMS bzw. extern 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4(^{31}\text{P})$ . IR-Spektren: Die Aufnahme erfolgte in Form von KBr-Presslingen (Bereich  $4000\text{--}300$  cm $^{-1}$ ) bzw. Nujol-Verreibungen zwischen Polyethylenplatten ( $500\text{--}100$  cm $^{-1}$ ) am Interferometer Bruker IFS 88 oder als Nujol-Verreibung zwischen CdI-Platten am Gitterspektrometer Perkin-Elmer 457. UV/VIS-Spektren: Hitachi U-3410,  $10^{-4}$  molare Lösung in 10 mm Küvette (Hellma, Suprasil) mit Teflonventil und  $\text{N}_2$ -Ansatz. Cyclovoltammetrie: Amel Potentiostat 552, Mehrzweckeinheit 563, Funktionsgenerator 566, Speicheroszilloskop Nicolet 2090-1, millimolare Lösung des Substrats in DME/Tetrabutylammoniumperchlorat (0.1 M) an Glaskohlenstoff-Arbeits-elektrode, Pt-Gegenelektrode, gesättigte Kalomelektrode (GKE) als Referenz, Messzelle mit Inertgasaus-rüstung und Kühlmantel. Schmelz- und Zerset-

TABELLE 4. Redoxpotentiale (V) von  $\text{CrL}_6$ -Komplexen der Liganden 2,2'-Bipyridyl, Phenylcyanid, Phosphinin und Kohlenmonoxid

	$\text{Cr}(\text{bpy})_3^a$	$\text{Cr}(\text{CNPh})_6^b$	$\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5\text{P})_6^c$	$\text{Cr}(\text{CO})_6^b$
$E_{1/2} (+/0)$	-1.33	-0.32	0.14	1.43
$E_{1/2} (2+ / +)$	-0.76	0.15	0.49 <sup>d</sup>	-
$E_{1/2} (3+ / 2+)$	-0.07	0.90	0.93 <sup>e</sup>	-
$\delta E_{1/2}^f$	0.57	0.47	0.35	-

<sup>a</sup> In  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP}$  vs. GKE,  $25^\circ\text{C}$  [26].

<sup>b</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAP}$  vs. GKE,  $25^\circ\text{C}$  [25].

<sup>c</sup> In DME/TBAP vs. GKE,  $-40^\circ\text{C}$ .

<sup>d</sup> Irreversibel für  $\nu < 100$  mV s $^{-1}$ .

<sup>e</sup> Irreversibel.

<sup>f</sup>  $\delta E_{1/2} = E_{1/2} (2+ / +) - E (+ / 0)$ .

TABELLE 5. Kristalldaten, Meß- und Auswertebedingungen für **10**

Formel, $M_r$	$C_{30}H_{30}CrP_6$ , 628.36
Kristallformat (mm)	ca. $0.02 \times 0.03 \times 0.375$
Absorption $\mu$ ( $cm^{-1}$ )	63.03, empirisch korrigiert ( $\Psi$ -scans)
Raumgruppe	$P\bar{1}$ , $Z = 4$
Gitterkonstanten $a$ (pm)	914.3(2) $\alpha = 108.26(3)^\circ$
$b$ (pm)	1822.4(4) $\beta = 95.45(3)^\circ$
$c$ (pm)	1907.3(4) $\gamma = 90.59(3)^\circ$
$T$	293 K
Dichte ( $g\ cm^{-3}$ )	1.390
Gerät	4-Kreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius)
Strahlung	Cu-K $\alpha$ , Graphitmonochromator
Scan-Breite ( $\omega$ -Modus)	$(0.9 + 0.14\text{tg}\theta)^\circ$ und jeweils 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundmessung
Messbereich ( $^\circ\theta$ )	2.5–40°; $h: -7 \rightarrow 7$ , $k: -15 \rightarrow 15$ , $l: 0 \rightarrow 15$
Reflexzahl gesamt	4002
unabhängige/davon $> 2\sigma$ ( $I$ )	3641/1752
Strukturlösung	Patterson-Methode [30]
Verfeinerung	Minimalisierung von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$ [31]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	aus [32]
Parameteranzahl	368
Zuverlässigkeitsfaktoren $wR(F^2)$	0.165 für alle Reflexe
$R(F)$	0.074 für 1752 Reflexe $> 2\sigma(I)$
Goodness of fit ( $F^2$ )	1.017
Gewichte	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.05P)^2]$ , $P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$
max. Parametershift/e.s.d.	0.001
$\Delta\rho(\text{max/min})$ ( $e/\text{\AA}^3$ )	0.37/–0.33

zungspunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt und sind unkorrigiert (Fa. Reichardt, Wien).

FD-MS;  $m/e$ : 628 ( $M^+$ ), EI-MS (70 eV);  $m/e$ : 96 (100%,  $L^+$ ), 70 (29%,  $L^+-CH_3$ ),  $L = C_5H_5P$ .

#### 4.2. Darstellung von $(\eta^1-C_5H_5P)_6Cr$ (**10**)

##### 4.2.1. Variante I

In einem Cokondensationsreaktor werden bei  $5 \cdot 10^{-4}$  mmHg innerhalb von 2 h 650 mg (12.5 mmol) Chrom und 4.3 g (45 mmol) Phosphinin [28] mit 50 ml THF auf die auf 77 K gekühlte Reaktorwand kondensiert. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wird das tiefrote Cokondensat über eine 2 cm hohe Schicht Kieselgur filtriert und zur Trockne eingengt. Der schwarzbraune Rückstand wird mit Toluol extrahiert, erneut filtriert und wiederum zur Trockne eingengt. Kolloidales Metall kann auch bei mehrfacher Wiederholung des Vorgangs nicht vollständig abgetrennt werden: die tiefrote Lösung bleibt getrübt. Bis zu einer Temperatur von 250°C wird bei  $10^{-3}$  mmHg keine Sublimation beobachtet. Aus Kristallisationsversuchen durch Überschichten von gesättigten Benzollösungen mit Hexan fällt **10** stets als mikrokristallines Pulver an. Eine befriedigende Elementaranalyse kann nicht erhalten werden (Abweichung des C-Wertes  $\pm 6\%$ ). Die Ausbeute an Rohprodukt **10** beträgt 530 mg (0.84 mmol, 11.2%).

##### 4.2.2. Variante II

97.6 mg (0.4 mmol) Bis(2,4-dimethyl- $\eta^5$ -pentadienyl)chrom [29] und 307 mg (3.2 mmol) Phosphinin in 20 ml Hexan werden in einem kleinen Bombenrohr eine Woche bei 110°C gehalten, wobei ein Farbumschlag von grün nach rotbraun erfolgt. Nach dem Abkühlen fällt **10** in Form von grün-metallisch schimmernden, bei Durchsicht rotbraunen Nadeln neben viel amorphem Material an. Nach Abtrennung der überstehenden Lösung werden die Kristalle von **10** in Toluol aufgenommen, wobei das amorphe Material ungelöst zurückbleibt und durch Filtration abgetrennt werden kann. Nach Einengen der roten Toluollösung zur Trockne und Waschen des Rückstandes mit Hexan verbleiben 33 mg (0.05 mmol, 13.1%) **10** als rotbraunes Pulver. Die Analysen und die spektroskopischen Daten ähneln denen des über Variante I gewonnenen Rohproduktes.

#### 4.3. Gewinnung analysenreinen Materials von **10**

50 mg des Rohproduktes **10** werden in 20 ml Di-n-butylether gelöst und in einem 100 ml-Schlenkrohr bei Normaldruck auf 120°C erhitzt. Hierbei scheiden sich

in einer Zone 3 cm oberhalb der beheizten Lösung innerhalb von 5 d 13 mg **10** als kleine, grün-metallisch schimmernde, bei Durchsicht tiefrote luftempfindliche Nadeln ab, die für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung geeignet sind. (Zersetzung ohne zu Schmelzen, bei 280°C).

Elementaranalyse, gef.: C, 57.00; H, 5.01.  $C_{30}H_{30}Cr$ - $P_6$  ber.: C, 57.33; H, 4.81%. IR: 3060 w, 3033 w, 3008 w, 1855 w, 1725 w, 1592 w, 1548 s, 1505 m, 1389 s, 1280 w, 1260 vw, 1169 w, 1088 w, 971 w, 905 w, 865 vw, 798

w, 764 s, 724 m, 687 s, 581 s, 545 vw, 483 vs, 388 m, 281 vw, 141 vw.

#### 4.4. Kristallstrukturbestimmung von **10** ( $C_5H_5P$ ) $_6Cr$

Ein roter, sehr dünner nadelförmiger Kristall von **10** wurde auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit graphitmonochromatisierter (Cu-K $\alpha$ -Strahlung röntgenographisch untersucht. Die wichtigsten experimentellen Daten sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Die triklinen Gitterkonstanten wurden auf-

TABELLE 6. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope (\* isotrope) Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) für **10** (ohne H-Atome)

Atom	x	y	z	$U_{eq}^a$
Cr1	0.4703(4)	0.7258(2)	0.2418(2)	0.037(2)
P1	0.6126(6)	0.6629(3)	0.3058(3)	0.042(3)
P2	0.3305(6)	0.7678(3)	0.3378(3)	0.042(3)
P3	0.3118(6)	0.6209(3)	0.1975(3)	0.041(3)
P4	0.3296(6)	0.7939(3)	0.1822(3)	0.037(3)
P5	0.6052(6)	0.6851(3)	0.1438(3)	0.041(3)
P6	0.6184(6)	0.8322(3)	0.2903(3)	0.042(3)
C11	0.769(2)	0.615(1)	0.287(1)	0.060(7) *
C12	0.849(3)	0.576(1)	0.330(1)	0.081(8) *
C13	0.806(2)	0.576(1)	0.397(1)	0.064(7) *
C14	0.678(2)	0.613(1)	0.426(1)	0.059(7) *
C15	0.587(2)	0.654(1)	0.392(1)	0.062(7) *
C21	0.357(2)	0.849(1)	0.416(1)	0.053(7) *
C22	0.260(2)	0.871(1)	0.470(1)	0.074(8) *
C23	0.127(2)	0.833(1)	0.464(1)	0.065(7) *
C24	0.081(2)	0.766(1)	0.410(1)	0.065(7) *
C25	0.165(2)	0.731(1)	0.349(1)	0.050(6) *
C31	0.158(2)	0.607(1)	0.137(1)	0.062(7) *
C32	0.055(2)	0.549(1)	0.125(1)	0.071(7) *
C33	0.064(2)	0.489(1)	0.158(1)	0.056(7) *
C34	0.181(2)	0.489(1)	0.207(1)	0.064(7) *
C35	0.302(2)	0.542(1)	0.228(1)	0.053(6) *
C41	0.151(2)	0.821(1)	0.193(1)	0.058(7) *
C42	0.081(2)	0.871(1)	0.158(1)	0.058(7) *
C43	0.149(2)	0.903(1)	0.113(1)	0.058(7) *
C44	0.290(2)	0.890(1)	0.096(1)	0.061(7) *
C45	0.381(2)	0.840(1)	0.1207(9)	0.045(6) *
C51	0.604(2)	0.596(1)	0.076(1)	0.065(7) *
C52	0.696(2)	0.580(1)	0.018(1)	0.069(7) *
C53	0.788(2)	0.634(1)	0.009(1)	0.058(7) *
C54	0.811(2)	0.709(1)	0.052(1)	0.077(8) *
C55	0.735(2)	0.737(1)	0.116(1)	0.070(7) *
C61	0.801(2)	0.839(1)	0.316(1)	0.058(7) *
C62	0.884(2)	0.909(1)	0.348(1)	0.061(7) *
C63	0.826(2)	0.980(1)	0.360(1)	0.052(7) *
C64	0.680(2)	0.991(1)	0.345(1)	0.062(7) *
C65	0.579(2)	0.928(1)	0.3115(9)	0.041(6) *
Cr2	0.0261(4)	0.2271(2)	0.2514(2)	0.038(1)
P7	-0.1001(6)	0.2890(3)	0.1800(3)	0.040(3)
P8	-0.0872(6)	0.1147(3)	0.1784(3)	0.040(3)
P9	0.1476(6)	0.3381(3)	0.3222(3)	0.040(3)
P10	0.2146(6)	0.2015(3)	0.1786(3)	0.040(3)
P11	0.1329(6)	0.1639(3)	0.3276(3)	0.037(3)
P12	-0.1589(6)	0.2472(3)	0.3246(3)	0.045(3)

TABELLE 6. (continued)

Atom	x	y	z	$U_{eq}^a$
C71	-0.105(2)	0.276(1)	0.086(1)	0.051(7) *
C72	-0.196(2)	0.316(1)	0.048(1)	0.056(7) *
C73	-0.283(2)	0.370(1)	0.082(1)	0.077(8) *
C74	-0.303(3)	0.396(1)	0.158(1)	0.091(9) *
C75	-0.226(2)	0.361(1)	0.205(1)	0.063(7) *
C81	-0.102(2)	0.074(1)	0.0815(9)	0.036(6) *
C82	-0.181(2)	0.002(1)	0.045(1)	0.049(6) *
C83	-0.253(2)	-0.041(1)	0.079(1)	0.047(6) *
C84	-0.252(2)	-0.021(1)	0.157(1)	0.053(7) *
C85	-0.183(2)	0.048(1)	0.203(1)	0.042(6) *
C91	0.086(2)	0.421(1)	0.379(1)	0.054(7) *
C92	0.172(2)	0.488(1)	0.423(1)	0.054(7) *
C93	0.320(2)	0.491(1)	0.420(1)	0.073(8) *
C94	0.399(2)	0.434(1)	0.379(1)	0.068(7) *
C95	0.334(2)	0.362(1)	0.333(1)	0.049(6) *
C101	0.287(2)	0.257(1)	0.133(1)	0.079(8) *
C102	0.418(2)	0.238(1)	0.096(1)	0.078(8) *
C103	0.486(2)	0.170(1)	0.088(1)	0.059(7) *
C104	0.443(2)	0.114(1)	0.117(1)	0.063(7) *
C105	0.324(2)	0.122(1)	0.159(1)	0.051(6) *
C111	0.166(2)	0.068(1)	0.312(1)	0.057(7) *
C112	0.225(2)	0.035(1)	0.366(1)	0.056(7) *
C113	0.259(2)	0.081(1)	0.439(1)	0.061(7) *
C114	0.247(2)	0.159(1)	0.463(1)	0.046(6) *
C115	0.192(2)	0.202(1)	0.4206(9)	0.041(6) *
C121	-0.160(2)	0.293(1)	0.419(1)	0.059(7) *
C122	-0.283(2)	0.292(1)	0.459(1)	0.051(6) *
C123	-0.413(2)	0.259(1)	0.425(1)	0.050(6) *
C124	-0.443(2)	0.217(1)	0.350(1)	0.062(7) *
C125	-0.337(2)	0.213(1)	0.298(1)	0.061(7) *

$$^a U_{eq} = \frac{1}{3}(\Sigma_i \Sigma_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)).$$

grund von 25 Hochwinkelreflexen, deren Beugungswinkel im positiven und negativen  $h$ -Bereich vermessen wurden, verfeinert. Wegen der schwachen Streukraft des kleinen Kristalls konnten nur Reflexe bis  $h = 40^\circ$  verwertet werden. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur angebracht, Extinktionseinflüsse wurden nicht beobachtet. Wegen der hohen Zahl schwacher Reflexe erwies sich, (1) nach Lösung der Struktur mit Patterson- und Differenzfourier-Methoden [30], (2) die Verfeinerung mit  $F^2$ -Daten (SHELXL-92 [31]) als sehr vorteilhaft. Sie konvergierte gut auf  $wR(F^2) = 0.165$  (mit allen Reflexen) und zeigte keine Korrelationen  $> 0.5$ . Eine "konventionelle" Verfeinerung (SHELXTL-PLUS [30]) mit  $F_o$ -Daten ( $2827 F_o > 3\sigma$ ) führt im Vergleich zu  $wR(F) = 0.054$ , jedoch zu 20–30% höheren Standardabweichungen.

Die Struktur enthält zwei unabhängige Moleküle  $(C_5H_5P)_6Cr$  auf allgemeinen Lagen in der asymmetrischen Einheit. Wegen der dadurch bedingten hohen Parameterzahl bei eingeschränkter Reflexzahl wurden nur für Cr und die P-Atome anisotrope Temperaturfaktoren verfeinert, und die Wasserstoffatome

mit gemeinsamem isotropem Temperaturfaktor auf berechneten Lagen (C–H 96 pm) mitgeführt. Wegen des schwachen Datensatzes sind die Standardabweichungen der Atomparameter (Tab. 6) relativ hoch. Die beiden unabhängigen Moleküle unterscheiden sich in der Geometrie der oktaedrischen  $CrP_6$ -Koordination und der einzelnen Phosphinin-Ringe innerhalb der Fehlergrenzen nicht signifikant, so daß eine Mittelwertbildung für äquivalente Bindungen und Winkel gerechtfertigt ist (Tab. 1). Durch die hohe Anzahl äquivalenter Werte (meist 12 oder 24) erscheinen die Mittelwerte trotz der hohen Einzelfehler verlässlich. Erhebliche Unterschiede zwischen den beiden unabhängigen Molekülen zeigen sich in den Diederwinkeln zwischen den Phosphinin-Ringen (Tab. 1).

#### Dank

Diese Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und die NATO Scientific Affairs Division gefördert.

## Literatur und Bemerkungen

- 1 M. Nowotny, *Dissertation*, Marburg, 1993.
- 2 Ch. Elschenbroich, M. Nowotny, B. Metz, W. Massa, J. Graulich, K. Biehler und W. Sauer, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 601; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 547.
- 3 Ch. Elschenbroich, J. Koch, J. Kroker, M. Wunsch, W. Massa, G. Baum und G. Stork, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1983.
- 4 Ch. Elschenbroich, J. Kroker, W. Massa, M. Wunsch und A.J. Ashe III, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 562; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 571.
- 5 Ch. Elschenbroich, M. Nowotny, A. Behrendt, W. Massa und S. Wocadlo, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 1388; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 1343.
- 6 Ch. Elschenbroich, F. Bär, E. Bilger, D. Mahrwald, M. Nowotny und B. Metz, *Organometallics*, im Druck.
- 7 T.D. Newbound, J.W. Freeman, D.R. Wilson, M.S. Kralik, A.T. Patton, C.F. Campana und R.D. Ernst, *Organometallics*, 6 (1987) 2432.
- 8 Siehe Experimenteller Teil. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57613, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9 E. Ljungström, *Acta Chem. Scand.*, A, 32 (1978) 47.
- 10 R.J. Doedens und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4847.
- 11 F.G.N. Cloke, P.F. Fyne, V.C. Gibson, M.L.H. Green, M.J. Ledoux, R.N. Perutz, A. Dix, A. Gourdon und C.K. Prout, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 61.
- 12 A.M. Arif, J.G. Hefner, R.A. Jones und B.R. Whittlesey, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1080.
- 13 P. Le Floch, D. Carmichael, L. Ricard und F. Mathey, *Organometallics*, 11 (1992) 2475.
- 14 A.J. Ashe III, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 153.
- 15 A.J. Ashe III, W. Butler, J.C. Colburn und S. Abu-Orabi, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 233.
- 16 A.J. Ashe III und J.C. Colburn, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8099.
- 17  $\eta^6$ -Bindung des Phosphinins führt zu einer negativen Koordinationsverschiebung  $\Delta\delta$  ( $^{31}\text{P}$ ): Ref. 6.
- 18 (a) J. Deberitz und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 103 (1973) 2227, 2541; J. Deberitz und H. Nöth, *J. Organomet. Chem.*, 49 (1973) 453; (b) F. Nief, C. Charrier, F. Mathey und M. Simalty, *J. Organomet. Chem.*, 187 (1980) 277; (c) P. Le Floch, D. Carmichael, L. Ricard und F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 667.
- 19 (a) A.J. Ashe III und T.W. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 7861; (b) A.J. Ashe III, G.J. Jones und F.A. Miller, *J. Mol. Struct.*, 78 (1982) 169.
- 20 So steht auch die Formulierung des  $\lambda_5$ -Phosphinins als Phosphoniumylid nicht im Widerspruch zur röntgenographisch ermittelten weitgehenden Identität der C-C Bindungsabstände in 2,6-Dimethyl-4-phenyl- $\lambda^3$ -phosphinin und 1,1-Dimethyl-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphinin, vergl. J.C.J. Bart und J.J. Daly, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 567 sowie J.J. Daly, *J. Chem. Soc. (A)* (1970) 1832.
- 21 T. Kruck, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 27, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 53.
- 22 Bezüglich der UV/VIS Spektren von (Phosphan)metall-Komplexen vergl. J.G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.*, 9 (1972) 1.
- 23 K.R. Mann, M. Cimolino, G.L. Geoffroy, G.S. Hammond, A.A. Orio, A. Albertin und H.B. Gray, *Inorg. Chim. Acta*, 16 (1976) 97.
- 24 P.D. Burrow, A.J. Ashe III, D.J. Bellville und K.D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 425.
- 25 P.M. Treichel, D.W. Firsich und G.P. Essenmacher, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2405.
- 26 M.C. Hughes und D.J. Macero, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2040.
- 27 P. Le Floch und F. Mathey, *Tetrahedron Lett.*, 30 (1989) 817; P. Le Floch, L. Ricard und F. Mathey, *Polyhedron*, 9 (1990) 991; P. Le Floch, D. Carmichael und F. Mathey, *Organometallics*, 10 (1991) 2432.
- 28 A.J. Ashe III, persönliche Mitteilung; vergl. auch A.J. Ashe III, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3293.
- 29 R.D. Wilson, J.-Z. Liu und R.D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1120.
- 30 G.M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, *Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems*, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, USA, 1990.
- 31 G.M. Sheldrick, SHELXL-92, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, Testversion, Universität Göttingen, 1992.
- 32 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Table 2.2B, Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 33 E. Keller, SCHAKAL-88B, *A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg 1988.