

## $\gamma$ -anti-Effekt an 1-Phosphabicyclo[3.3.1]nonan-Derivaten mit Substituenten am Phosphor. Synthese und Struktur von Pentacarbonyl(1-phosphabicyclo[3.3.1]nonan)chrom

A. Zschunke\*, C. Mügge und M. v. Löwis

Berlin, Institut für Analytische Chemie der Humboldt-Universität

F. Krech

Halle/S., Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität

L. Weber, H. Schumann und H. G. Stammler

Bielefeld, Fakultät für Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1991.

**Inhaltsübersicht.** Bei 1-Phosphabicyclo[3.3.1]nonan-Derivaten  $C_8H_{15}P(X)$  dominiert stets die CC-Konformation. Änderungen der chemischen Verschiebung des C(5)-Brückenkopfatoms im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum werden alleine durch den elektronischen Einfluß des Substituenten X am Phosphoratom hervorgerufen. Auf der Grundlage einer einheitlichen Interpretation der elektronischen Wechselwirkungen und unter Anwendung des Elektronegativitätsbegriffs von Pearson konnte die Elektronegativität

der in antiperiplanarer Position zu C(5) stehenden Phosphorsubstituenten  $X = Cr(CO)_5$ ,  $Fe(CO)_4$ ,  $Ni(CO)_3$  abgeschätzt werden.

Die Molekülstruktur von (1-Phosphabicyclo[3.3.1]nonan)Cr(CO)<sub>5</sub> (**3**) wurde mittels Röntgenbeugung ermittelt. Das Molekül zeigt das Bild eines 1-Phosphabicyclo[3.3.1]nonans in der CC-Konformation, an dessen Phosphoratom eine nahezu unverzerrte Cr(CO)<sub>5</sub> Einheit ( $d\ Cr-P = 2,368(1)\ \text{Å}$ ) koordiniert ist.

## $\gamma$ -Anti Effect in 1-Phosphabicyclo[3.3.1]nonane Derivatives with Substituents at Phosphorus. Synthesis and Structure of Pentacarbonyl(1-phosphabicyclo[3.3.1]nonane) Chromium

**Abstract.** In 1-phosphabicyclo[3.3.1]nonane derivatives of the composition  $C_8H_{15}P(X)$  the CC-conformation always dominates. Changes in the chemical shifts of the bridge-head carbon atom C(5) in the  $^{13}C$ -NMR spectrum are only originated by the electronic influence of the substituent X at the phosphorus centre. Based on a homogeneous interpretation of the electronic interactions and with regard to Pearson's definition of electronegativity the electronegativities of substituents at the phosphorus atom  $X = Cr(CO)_5$ ,  $Fe(CO)_4$ , and  $Ni(CO)_3$  are estimated. These groups are placed in antiperiplanar orientation to the carbon atom C(5).

The molecular structure of (1-phosphabicyclo[3.3.1]nonane) Cr(CO)<sub>5</sub> **3** was elucidated by X-ray diffraction analysis. The molecule features the 1-phosphabicyclo[3.3.1]nonane ligand in the CC-conformation, which has a nearly undistorted Cr(CO)<sub>5</sub> unit coordinated to the phosphorus atom ( $d\ Cr-P = 2.368(1)\ \text{Å}$ ).

**Key words:**  $\gamma$ -anti effect; 1-phosphabicyclo 3.3.1 nonane derivatives; pentacarbonylchromium complex; structure

## Einleitung

Die Elektronenstruktur der von tertiären Phosphanen abgeleiteten Oxide, Sulfide, Selenide, Methylphosphoniumsalze und Metallkomplexe läßt sich durch die  $^{31}\text{P}$ - [1] und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie [2, 3] aufklären. Dabei werden beispielsweise die Unterschiede der Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{PC}}$  mit Hilfe der Hybridisierungsänderung am Phosphor interpretiert [1, 4]. Die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen in  $\gamma$ -Stellung zum P-Substituenten sind sowohl von der Elektronegativität des P-Substituenten als auch von seiner räumlichen Stellung abhängig [5]. Die Derivate des 1-Phosphabicyclo[3.3.1]nonans liegen in Lösung als dynamisches Gleichgewicht verschiedener Konformationen (siehe Abb. 1) vor.

Die NMR-Parameter sind gewichtete Mittelwerte der beiden bevorzugten Konformationen CC (=Chair-Chair) und CB (=Chair-Boat). Kraftfeld- und ab initio-Berechnungen [6, 7] ergeben eine Dominanz der CC-Konformation.

Aus den mittels MMX [8] berechneten Energieunterschieden der Konformation CC, CB und BB des 1-Phosphabicyclo[3.3.1]nonans erhält man folgende Molfraktionen im Gleichgewicht bei 298 K.  $\gamma_{\text{CC}} = 0,7$ ,  $\gamma_{\text{CB}} = 0,3$ ,  $\gamma_{\text{BB}} < 0,01$ . 1-Phosphabicyclo[3.3.1]nonan-1-sulfid liegt im kristallinen Zustand [9] gleichfalls in der CC-Konformation vor.

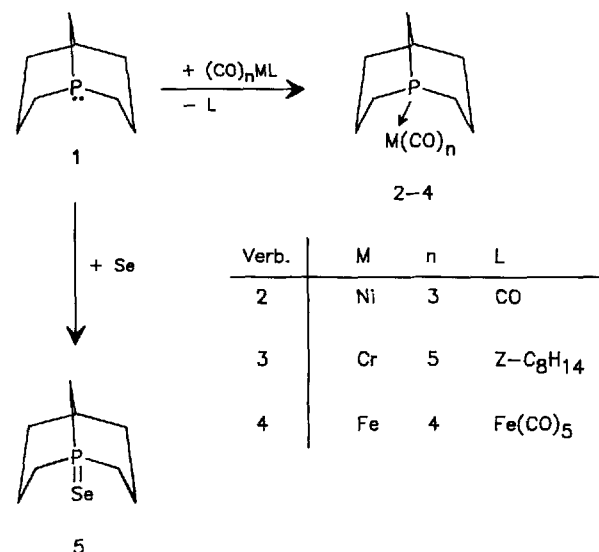
Erwartungsgemäß hat der Phosphorsubstituent einen geringen Einfluß auf das Konformationsgleichgewicht. Außerdem beeinflusst die konformative Beweglichkeit die räumlichen Verhältnisse in der zentralen X—P—C(9)—C(5)-Brücke nur wenig.

Das zeigt sich unter anderem darin, daß sich die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung von C(5) in **1** (Toluol- $d_6$ ) im Temperaturintervall von 235–305 K nicht ändert.

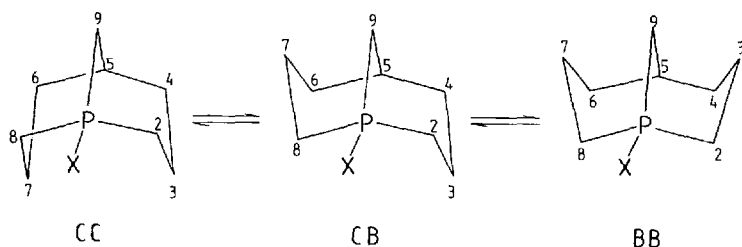
Die Verbindungen **1**–**8** sollten daher gut geeignet sein, allein den elektronischen Einfluß der Substituenten X auf die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung des Kerns C(5) (siehe Abb. 1) zu untersuchen.

## Präparative Ergebnisse

Der Nickelkomplex **2** wird durch Umsetzung des freien 1-Phosphabicyclo[3.3.1]nonans (**1**) mit überschüssigem Nickelcarbonyl in Pentan hergestellt und als blaßgelbes thermolabiles und luftempfindliches Öl in 65% Ausbeute gewonnen. Hierdurch bedingt konnten keine verlässlichen Elementaranalysen durchgeführt werden.



Die Herstellung des farblosen Pentacarbonylchromkomplexes **3** erfolgte aus Z-Cyclooctenpentacarbonylchrom und überschüssigem **1** in Pentan bei 20 °C in 65% Ausb. Die Verbindung kristallisiert in farblosen Prismen, die sich gut in Benzol, Ether sowie ungesättigten Kohlenwasserstoffen lösen, während in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Aceton rasche Zersetzung erfolgt. Der Eisenkomplex **4** bildet sich bei der Reaktion von **1** mit überschüssigem festem  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in THF (81% Ausb.). Der hellbraune Feststoff löst sich gut in allen gängigen organischen Solventien. Die Lösungen zersetzen sich jedoch unter Abspaltung von **1** und der Bildung brauner unlöslicher Niederschläge von unbekannter Natur.



Verb.	1	2	3	4	5	6	7	8
X	l.p.	Ni(CO) <sub>3</sub>	Cr(CO) <sub>5</sub>	Fe(CO) <sub>4</sub>	Se	S	O	Me <sup>+</sup> I <sup>-</sup>

**Abb. 1** Konformationen des P-substituierten 1-Phosphabicyclo[3.3.1]nonans (C = Chair, B = Boat, X = Substituent bzw. lone pair)

Das farblose kristalline 1-Phosphabicyclo[3.3.1]nonan-1-selenid (**5**) wird durch die Behandlung von **1** mit rotem Selen in Benzol bei 20 °C gewonnen (54% Ausb.). Die Verbindung ist in n-Pentan und Wasser wenig löslich. Substanz und Lösungen sind kurzzeitig an der Luft handhabbar. Bei längerer Einwirkung von Luftsauerstoff entstehen das entsprechende Phosphanoxid **7** und elementares Selen.

Das IR-Spektrum von **2** (Pentan-Lösung) zeigt im Bereich der Carbonylvalenzschwingungen eine mittelintensive Bande bei 2066 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1</sub>) und eine sehr starke Bande bei 1992 cm<sup>-1</sup> (E), was mit der lokalen C<sub>3v</sub>-Symmetrie des Komplexes im Einklang ist.

Für **3** zeigt das IR-Spektrum (Pentan-Lösung) vier Carbonylbanden von mittlerer bis starker Intensität bei 2059 m (A<sub>1</sub>), 1985 m (B<sub>1</sub>), 1946 vs, sh (A<sub>1</sub>) und 1935 vs (E), was auf eine Erniedrigung der lokalen C<sub>4v</sub>-Symmetrie hindeutet.

Der Eisenkomplex **4** besitzt vermutlich die Struktur einer trigonalen Bipyramide, die den Phosphanliganden in der Achse trägt. Entsprechend einer lokalen C<sub>3v</sub>-Symmetrie finden wir im IR-Spektrum (Pentan-Lösung) drei CO-Absorptionen bei 2048 vs (A<sub>1</sub>), 1974 m-s (A<sub>1</sub>), 1934 vs (E). Der Vergleich der CO-Valenzschwingungen von **2** und **4** mit jenen im Ni(CO)<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung [ $\nu(\text{CO}) = 2064, 1982 \text{ cm}^{-1}$ ] [10] und Fe(CO)<sub>4</sub>(PMe<sub>3</sub>) [ $\nu(\text{CO}) = 2051, 1977 \text{ und } 1936 \text{ cm}^{-1}$ ] [11] legt nahe, daß **1** ein mit Trimethylphosphan vergleichbares  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorverhalten besitzt.

### Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Signale und Diskussion

Die Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Signale (s. Tab. 1) durch Vergleich mit entsprechenden Kohlenwasserstoffen [12–14] berücksichtigt die Hochfeldverschiebung in  $\alpha$ -

Stellung zum P-Atom [15]. Unabhängig davon werden die Signale von C(5) durch APT-[16] bzw. DEPT-Spektren [17, 18] und die Signale von C(2) und C(9) an der größeren Aufspaltung ( $^1J_{\text{PC}} > |^nJ_{\text{PC}}|, n \geq 2$ ) [19] erkannt. Die Hochfeldverschiebung der Signale von C(3) gegenüber C(4) kann auch mit der größeren Summe nichtbindender Wechselwirkungen der H-Atome der CH<sub>2</sub>-(3,7)-Gruppen (MMX-Rechnungen [8]) [20] erklärt werden.

Die <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen von C(5) korrelieren linear mit der Elektronegativität der Substituenten X = O, S, Se, unabhängig von der benutzten Elektronegativitätsskala [21–24]. Extrapoliert man die Abhängigkeit der <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebung des C(5)-Signals von der Elektronegativität der Substituenten X = O, S, Se auf die Substituenten X = Cr(CO)<sub>5</sub>, Fe(CO)<sub>4</sub>, Ni(CO)<sub>3</sub>, so ergeben sich für diese Substituenten Elektronegativitätswerte, die einer gesonderten Interpretation bedürfen:

Das C(5)-Atom steht in antiperiplanarer Position zum Substituenten X. Der Einfluß des Substituenten X auf die <sup>13</sup>C-chemische Verschiebung von C(5) ( $\gamma$ -anti-Effekt) kann durch vier Beiträge beschrieben werden, die jedoch nicht unabhängig voneinander sind [25, 26].

- $\sigma$ -Bindungspolarisation der intermediären Atome (I-Effekt)
- elektrostatischer Feldeffekt
- 1,3-Orbitalüberlappung
- Hyperkonjugation

Die lineare Tieffeldverschiebung des C(5)-Signals mit zunehmender Elektronegativität von X spricht für eine Vernachlässigung der letzten beiden Beiträge.

Offensichtlich erzeugt der Substituent X im unterschiedlichen Maß ein Gruppendifolmoment in der PX-Bindung, dessen elektrisches Feld sich über die Bindun-

**Tabelle 1** <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten der P-substituierten 1-Phosphabicyclo[3.3.1]nonan-Derivate in  $\delta$ [ppm] (Bezifferung, siehe Abb. 1, PC- und PSe-Kopplungskonstanten [Hz] in Klammern, Lösungsmittel: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Temp.: 303 K)

Verb.	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
Position	l.p.	Ni(CO) <sub>3</sub>	Cr(CO) <sub>5</sub>	Fe(CO) <sub>4</sub>	Sc	S	O	–Me <sup>+</sup> I <sup>-</sup>
1	–62,0	–23,5	1,7	28,3	4,0	21,6	27,5	11,4
2	21,7 (16,0)	27,2 (18,0)	28,3 (20,7)	29,6 (27,2)	4,0 (721,4)	32,8 (47,1)	28,4 (60,3)	19,3 (49,1)
3	20,7 (1,3)	21,8 (breit)	22,0 (7,5)	21,9 (8,5)	22,2 (7,6)	22,1 (6,2)	22,3 (4,7)	20,0 (6,7)
4	31,9 (1,7)	30,9 (breit)	30,4 (5,8)	29,9 (6,7)	29,6 (7,6)	29,8 (7,8)	30,3 (7,8)	29,0 (9,3)
5	25,8 (1,5)	27,8 (breit)	27,9 (5,9)	29,0 (7,3)	30,9 (7,6)	31,5 (7,0)	33,7 (6,0)	28,7 (6,6)
9	23,2 (10,3)	28,5 (25,0)	29,0 (24,9)	30,3 (29,6)	34,0 (42,1)	34,8 (47,2)	32,0 (58,8)	21,6 (49,1)
X		CO 197,5	cis CO 217,6 (14,5) trans CO 222,0 (7,9)	CO 214,4 (20,3)	<sup>77</sup> Se –284,5 (721,4)			Me 7,7 (49,1)

gen bzw. durch den Raum auf die chemische Verschiebung von C(5) auswirkt.

Dieses Dipolmoment wird von der Differenz der Elektronegativitäten von P und X bestimmt. Unter der Voraussetzung gleichen Bindungstyps ist die Stärke des Dipols allein von der Elektronegativität des Substituenten X abhängig.

Die Fragmente  $X = O, S, Se, Fe(CO)_4, Cr(CO)_5$  und  $Ni(CO)_3$  weisen insofern eine ähnliche Elektronenkonfiguration auf, als jeweils zwei Elektronen an der gefüllten Edelgasschale fehlen. Wegen der Isolobalität [27] des Fragments X kann die PX-Bindung für alle untersuchten Verbindungen als eine Überlappung von zwei Komponenten beschrieben werden: einer  $\sigma$ -Donorbindung  $P \rightarrow X$  und zwei senkrecht aufeinander stehenden  $\pi$ -Bindungen  $P \leftarrow X$  [28, 29].

Allerdings stammen die für die Rückbindung benutzten Orbitale in den Fragmenten O, S, Se aus p-Orbitalen, die senkrecht zur  $P-X$ -Bindung stehen, während die d-Orbitale der Fragmente  $Cr(CO)_5, Fe(CO)_4, Ni(CO)_3$  ca.  $45^\circ$  in Richtung des Phosphoratoms geneigt sind und deshalb eine bessere Überlappung erlauben.

Während für die  $\sigma$ -Donorbindung das freie Elektronenpaar des Phosphors dient, kommen für die Akzeptanz der Rückbindung sowohl leere d-Orbitale des Phosphors als auch nichtbindende  $\sigma_{PC}^*$ -Orbitale in Frage [30–32].

Die Elektronegativität  $\chi$  soll die Fähigkeit des Substituenten X beschreiben, einen Bindungsdipol  $P-X$  zu erzeugen. Dieser Dipol entsteht durch Verschiebung der Gesamtelektronendichte in der Bindungsrichtung. Eine dafür geeignete Elektronegativitätsskala muß deshalb sowohl die  $\sigma$ -Donorbindung als auch die  $\pi$ -Rückbindung berücksichtigen.

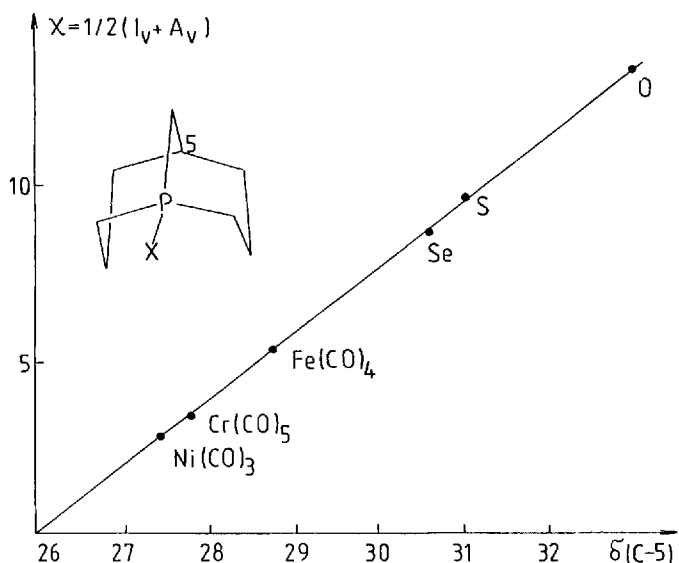


Abb. 2 Abhängigkeit der  $^{13}C$ -NMR-chemischen Verschiebung C-5 von der Elektronegativität

Gemäß  $\chi = 1/2(I_V + A_V)$  [19] wählen wir für  $X = O$  bzw. S die Elektronenaffinität eines sp-hybridisierten Atoms X und die Ionisierungsenergie I des  $\pi$ -Valenzzustandes eines sp-hybridisierten Atoms X [33]. Die beiden  $\chi$ -Werte (siehe Abb. 2) werden mit der  $^{13}C$ -chemischen Verschiebung von C(5) korreliert. Die entsprechende Kurve geht für die C(5)-Verschiebung der Verbindung 1 durch den Wert  $\chi = 0$ .

Tabelle 2  $\chi$ -Werte der verschiedenen Substituenten X,  $\chi = 1/2(I_V + A_V)$

X	O	S	Se	$Fe(CO)_4$	$Cr(CO)_5$	$Ni(CO)_3$
$\chi$	13,40	9,60	8,70	5,33	3,60	3,10

Da wegen des hohen s-Charakters des freien Elektronenpaares am Phosphor kein zusätzlicher intramolekularer Dipol zu erwarten ist, der sich auf die C(5)-Verschiebung auswirken könnte, ist ein Null-Durchgang plausibel, ohne für das freie Elektronenpaar eine Elektronegativität zu definieren.

Eine gewisse Rechtfertigung für die Extrapolation der  $\chi$ -Werte für  $Cr(CO)_5, Fe(CO)_4, Ni(CO)_3$  (Tab. 2) folgt aus der gleichfalls linearen Korrelation von  $\delta C(5)$  mit den Kopplungskonstanten  $^1J_{1-2}$  und  $^1J_{1-9}$ .

Die Variation dieser Kopplungskonstanten ist hauptsächlich auf eine Hybridisierung am Phosphor und diese gemäß der Bent'schen Regel [34] auch auf die Elektronegativität  $\chi$  [1, 4] zurückzuführen. Die so abgeleiteten  $\chi$ -Werte der Fragmente  $Cr(CO)_5$  (3,60),  $Fe(CO)_4$  (5,33) und  $Ni(CO)_3$  (3,10) sind allerdings nicht mit den Elektronegativitäten der Metallatome [ $Cr$  (1,6),  $Fe$  (1,6) und  $Ni$  (1,8)] vergleichbar [21, 23, 35]. Im Gegensatz zu den Metallen hat  $Cr(CO)_5$  gegenüber  $Ni(CO)_3$  die höhere Elektronegativität [36].

Inwieweit diese  $\chi$ -Werte auch auf andere Systeme übertragbar sind, muß geprüft werden.

Die kleinen Kopplungskonstanten  $J_{1-3}$  und  $J_{1-5}$  in 1 (siehe Tab. 1) sind mit der Stellung des einsamen Elektronenpaares am Phosphor (Torsionswinkel im Fragment  $X-P-C-C$  hat den Wert  $170-180^\circ$  [8]) zu erklären [1, 4, 37]. Der Kopplungsbeitrag  $^4J$  kann dabei vernachlässigt werden [1].

In den Verbindungen 2–7 nimmt die Kopplungskonstante  $J_{1-3}$  mit zunehmenden  $\chi$ -Werten geringfügig ab.

Die Kopplungskonstante  $J_{1-4}$  ist in 2–7 nahezu konstant und entspricht den addierten Beiträgen zweier gauche Anordnungen (1-2-3-4) und (1-9-5-4) [19]. In 1 ist der Wert von  $J_{1-4}$  offenbar infolge der Orientierung des freien Elektronenpaares sehr klein [5].

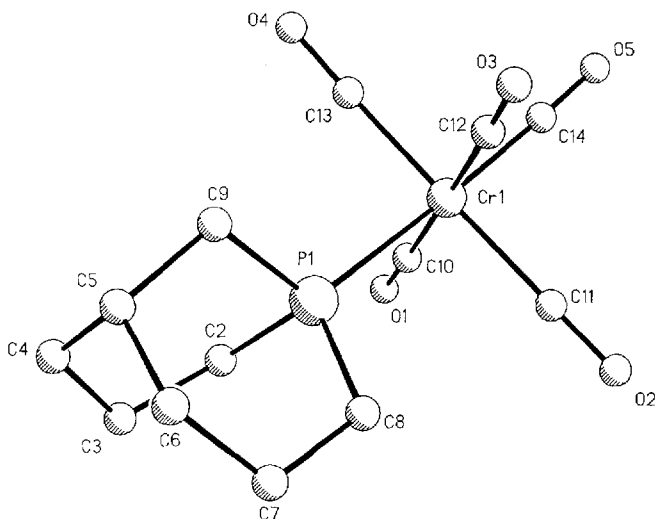
### Röntgenstrukturanalyse von 3

Für die Auswertung der  $^{13}C$ -NMR-Daten der Komplexe war die Kenntnis der Ligandkonformation wünschenswert. Vor allem war ein Vergleich mit dem isolobalen

**Tabelle 3** Kristall- und Meßdaten von **3**

Formel	$C_{13}H_{15}CrO_5P$	$d_{\text{ber}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^{-3}$ )	1,456
Kristallgröße (mm)	$0,15 \times 0,4 \times 0,6$	$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	0,848
Kristallsystem	triklin	$2\theta$ -Bereich der Datensammlung	$3,0 - 70,0^\circ$
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Meßtemperatur (K)	293
F(000)	344	Anzahl gemessener Reflexe	4028
Gitterkonstanten ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ )	$a = 6,585(2)$ $b = 9,755(3)$ $c = 12,886(5)$ $\alpha = 68,98(3)$ $\beta = 81,94(3)$ $\gamma = 82,76(3)$	Anzahl unabhängiger Reflexe davon beobachtet ( $F > 5,0\sigma(F)$ )	3846 2701
Zellvolumen $\text{\AA}^3$	762,5(4)	Anzahl der verfeinerten Parameter	181
Z	2	R-Wert	0,045
		$R_w$ -Wert	0,038
		Gewichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2(F_o)$

Phosphansulfid **6** [9] interessant. Daher wurden Einkristalle von Komplex **3** aus Pentan bei  $4^\circ\text{C}$  gezüchtet und der Röntgenstrukturanalyse bei Raumtemperatur unterworfen. Zell-, Kristall- und Meßdaten von **3** werden in Tab. 3, Atomkoordinaten und thermische Parameter in Tab. 4 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungsabstände, Bindungs- und Torsionswinkel finden sich in Tab. 5 und 6. Die Analyse zeigt das Bild (Abb. 3) eines oktaedrischen Chromkomplexes, bei dem fünf Koordinationsstellen durch terminale, nahezu lineare Kohlenmonoxidliganden eingenommen werden.

**Abb. 3** Molekülstruktur von **3** im Kristall

Der interessante Teil des Moleküls ist das 1-Phosphabicyclo[3.3.1]nonan, das über das freie Elektronenpaar am Phosphor die sechste Oktaederposition besetzt. Der Bicyclus liegt hierbei in der CC-Konformation vor. Die Bindung  $\text{Cr}-\text{P}(1)$  von  $2,368(1)\text{\AA}$  ist gegenüber dem berechneten Wert für den Einfachbindungsabstand  $\text{Cr}(0)-\text{P}$ , der sich aus dem Kovalenzradius von  $\text{Cr}(0)$  ( $1,48\text{\AA}$ ) [38] und  $\text{P}$  ( $1,10\text{\AA}$ ) [39] zu  $2,58\text{\AA}$  ergibt, deutlich verkürzt.

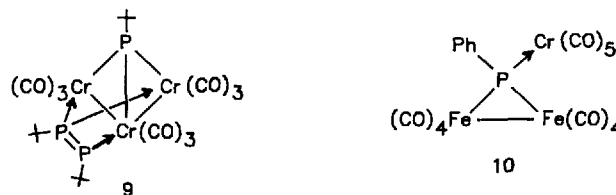
Die Chrom-Phosphor- $\sigma$ -Bindungsabstände in niederwertigen Carbonylkomplexen fallen in den Bereich von

**Tabelle 4** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungskoeffizienten ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **3**

Atom	x	y	z	U(eq)*
Cr(1)	4000(1)	2951(1)	7911(1)	41(1)
P(1)	2645(1)	5445(1)	7322(1)	39(1)
O(1)	2709(4)	2600(3)	5863(2)	76(1)
O(2)	-58(4)	1876(3)	9205(3)	94(2)
O(3)	5297(5)	3450(3)	9902(2)	89(1)
O(4)	8104(4)	3917(3)	6659(2)	81(1)
O(5)	5972(5)	-153(3)	8687(3)	100(2)
C(2)	2034(6)	6233(3)	5887(3)	56(1)
C(3)	1417(6)	7878(4)	5430(3)	74(2)
C(4)	2801(6)	8815(4)	5695(3)	70(2)
C(5)	3283(6)	8357(3)	6908(3)	61(2)
C(6)	1410(7)	8510(4)	7729(3)	80(2)
C(7)	-247(6)	7495(4)	7950(4)	89(2)
C(8)	451(5)	5889(4)	8201(3)	63(2)
C(9)	4331(5)	6792(3)	7306(3)	52(1)
C(10)	3172(5)	2727(3)	6645(3)	51(1)
C(11)	1458(6)	2288(4)	8715(3)	59(2)
C(12)	4782(6)	3255(3)	9160(3)	54(1)
C(13)	6531(5)	3571(4)	7126(3)	51(1)
C(14)	5182(6)	1024(4)	8398(3)	61(2)

\* Äquivalente isotrope U definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors

$2,240\text{\AA}$  für die  $\text{Cr}-\mu_3-\text{P}$ -Bindung in **9** [40] bis  $2,48\text{\AA}$  in **10** [41].



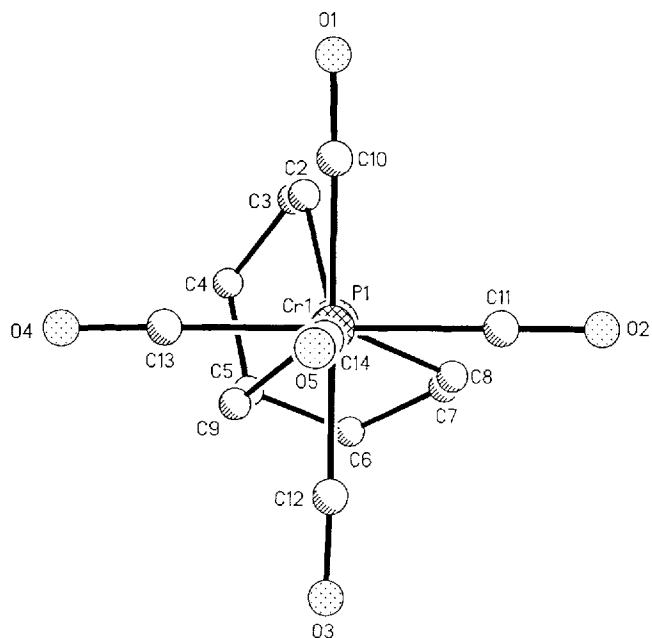
Die Phosphor-Kohlenstoffabstände  $\text{P}(1)-\text{C}(2)$  [ $1,813(3)\text{\AA}$ ],  $\text{P}(1)-\text{C}(8)$  [ $1,814(4)\text{\AA}$ ] und  $\text{P}(1)-\text{C}(9)$  [ $1,817(4)\text{\AA}$ ] sind mit den entsprechenden Werten in **6** [ $1,809(3)$ ;  $1,814(3)$  und  $1,797(3)\text{\AA}$ ] gut vergleichbar und geringfügig kürzer als der Standardwert für eine PC-Einfachbindung ( $1,85\text{\AA}$ ) [42].

**Tabelle 5** Bindungslängen (Å) von **3**

Cr(1)—P(1)	2,368(1)	Cr(1)—C(10)	1,882(4)
Cr(1)—C(11)	1,897(4)	Cr(1)—C(12)	1,886(4)
Cr(1)—C(13)	1,874(3)	Cr(1)—C(14)	1,859(4)
P(1)—C(2)	1,813(3)	P(1)—C(8)	1,814(4)
P(1)—C(9)	1,817(4)	O(1)—C(10)	1,145(5)
O(2)—C(11)	1,140(5)	O(3)—C(12)	1,141(5)
O(4)—C(13)	1,147(4)	O(5)—C(14)	1,151(4)
C(2)—C(3)	1,521(4)	C(3)—C(4)	1,517(6)
C(4)—C(5)	1,532(6)	C(5)—C(6)	1,538(6)
C(5)—C(9)	1,530(4)	C(6)—C(7)	1,495(6)
C(7)—C(8)	1,507(5)		

Bindungswinkel, die den Cr—P-Vektor einschließen sind deutlich größer [115,8(1) und 116,6(1)°] als jene, die der Phosphor mit den Kohlenstoffatomen C(2), C(8) und C(9) des Bicyclus bildet [99,1–107,8(2)°]. Im Vergleich zum Phosphansulfid **6** fallen die Winkel, an denen der P—S-Schenkel beteiligt ist etwas kleiner aus [112,7(1)–116,8(1)°], während die entsprechenden Winkel vom Phosphor zu den Kohlenstoffatomen des Bicyclus geringfügig aufgeweitet sind [101,6–109,3(1)°]. Möglicherweise ist hierfür die größere Raumerfüllung des Cr(CO)<sub>5</sub>-Fragments verantwortlich.

Die endocyclischen Torsionswinkel in den Phosphinseseln von **3** variieren in ihren absoluten Werten von 46,9(3) bis 63,7(3)° im Ring P(1)—C(2)—C(3)—C(4)—C(5)—

**Abb. 4** Blick auf **3** aus der Richtung der Cr—P-Bindung

C(9) und von 44,4(5) bis 63,3(4)° im Ring P(1)—C(8)—C(7)—C(6)—C(5)—C(9). Entsprechende Werte im Phosphansulfid betragen 45,8(3) bis 64,9(3) bzw. 44,5(3) bis

**Tabelle 6** Bindungswinkel und ausgesuchte Torsionswinkel (°) von **3**

P(1)—Cr(1)—C(10)	90,7(1)	P(1)—Cr(1)—C(11)	92,3(1)
C(10)—Cr(1)—C(11)	89,1(2)	P(1)—Cr(1)—C(12)	87,0(1)
C(10)—Cr(1)—C(12)	177,7(1)	C(11)—Cr(1)—C(12)	90,9(2)
P(1)—Cr(1)—C(13)	88,8(1)	C(10)—Cr(1)—C(13)	90,9(2)
C(11)—Cr(1)—C(13)	179,0(1)	C(12)—Cr(1)—C(13)	89,1(2)
P(1)—Cr(1)—C(14)	176,9(1)	C(10)—Cr(1)—C(14)	91,7(2)
C(11)—Cr(1)—C(14)	89,7(2)	C(12)—Cr(1)—C(14)	90,6(2)
C(13)—Cr(1)—C(14)	89,3(1)	Cr(1)—P(1)—C(2)	115,9(1)
Cr(1)—P(1)—C(8)	115,8(1)	C(2)—P(1)—C(8)	107,8(2)
Cr(1)—P(1)—C(9)	116,6(1)	C(2)—P(1)—C(9)	99,1(2)
C(8)—P(1)—C(9)	99,2(2)	P(1)—C(2)—C(3)	117,6(3)
C(2)—C(3)—C(4)	114,1(3)	C(3)—C(4)—C(5)	117,5(3)
C(4)—C(5)—C(6)	114,1(3)	C(4)—C(5)—C(9)	111,0(3)
C(6)—C(5)—C(9)	110,5(3)	C(5)—C(6)—C(7)	117,5(4)
C(6)—C(7)—C(8)	116,2(3)	P(1)—C(8)—C(7)	117,1(2)
P(1)—C(9)—C(5)	111,5(2)	Cr(1)—C(10)—O(1)	178,5(3)
Cr(1)—C(11)—O(2)	179,2(3)	Cr(1)—C(12)—O(3)	178,4(3)
Cr(1)—C(13)—O(4)	178,3(3)	Cr(1)—C(14)—O(5)	177,9(3)
C(9)—P(1)—C(2)—C(3)	-46,9(3)	C(8)—P(1)—C(2)—C(3)	55,9(3)
P(1)—C(2)—C(3)—C(4)	46,2(4)	C(4)—C(5)—C(6)—C(7)	67,9(4)
C(2)—C(3)—C(4)—C(5)	-49,0(4)	C(2)—P(1)—C(8)—C(7)	-57,2(4)
C(3)—C(4)—C(5)—C(9)	59,0(4)	C(3)—C(4)—C(5)—C(6)	-66,6(4)
C(4)—C(5)—C(9)—P(1)	-63,7(3)	Cr(1)—P(1)—C(2)—C(3)	-172,5(2)
C(2)—P(1)—C(9)—C(5)	54,8(3)	Cr(1)—P(1)—C(8)—C(7)	171,1(3)
C(9)—P(1)—C(8)—C(7)	45,5(4)	Cr(1)—P(1)—C(9)—C(5)	179,8(2)
C(6)—C(7)—C(8)—P(1)	-44,4(5)	C(10)—Cr(1)—P(1)—C(1)	-14,3(2)
C(5)—C(6)—C(7)—C(8)	47,6(5)	C(11)—Cr(1)—P(1)—C(8)	24,3(2)
C(9)—C(5)—C(6)—C(7)	-57,9(5)	C(12)—Cr(1)—P(1)—C(9)	49,7(2)
C(6)—C(5)—C(9)—P(1)	63,3(4)	C(13)—Cr(1)—P(1)—C(9)	-39,5(2)
C(8)—P(1)—C(9)—C(5)	-55,1(3)		

65,0(3)° und sind also nicht signifikant verschieden. Somit sind die Bicyclen in **3** wie auch **6** bezüglich ihrer Konformation gut vergleichbar. Gleiches gilt für die exocyclischen Torsionswinkel, die vom Chrom in **3** ausgehen und von 171,1(3) bis 179,8(2)° variieren, während in **6** Werte von 173,5(2) bis 179,7(2)° gemessen werden.

Abbildung 4 zeigt das Molekül **3** in Richtung des Cr—P-Vektors und gibt dabei die Stellung des Phosphanliganden relativ zum Cr(CO)<sub>5</sub> Fragment wieder. Dabei wird ersichtlich, daß die Bindung Cr—C(10) mit der Bindung P—C(2) nahezu ekliptisch orientiert ist [C(10)—Cr—P—C(2) = -14,3(2)°] während die Bindungen P(1)—C(8) und P(1)—C(9) zwischen die äquatorialen CO-Liganden zeigen [C(11)—Cr—P—C(8) = 24,3(2)°; C(13)—Cr—P—C(9) = -39,5(2)°].

### Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. Die Metallcarbonyle Cr(CO)<sub>6</sub> (Strem), Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> (Aldrich) und Ni(CO)<sub>4</sub> (BASF) sind kommerziell erhältlich und werden ohne weitere Reinigung verwendet.

Cr(CO)<sub>5</sub>(Z—C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>) wurde nach Literaturangaben dargestellt und isoliert [43]. Die Darstellung von 1-Phosphabicyclo[3.3.1]nonan (**1**) („PBN“), seines Sulfides (**6**), Oxides (**7**) und Methylphosphoniumiodids (**8**) wurde in Lit. [44] beschrieben.

NMR-Spektren [Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (<sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C) bzw. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (<sup>3</sup>P)]: <sup>1</sup>H (Bruker AM 300 und AM 270, gegen partiell deuteriertes Lösungsmittel und umgerechnet auf TMS), <sup>13</sup>C Bruker AM 300; 75,47 MHz und AM 270; 67,93 MHz, gegen Lösungsmittel und umgerechnet auf TMS), <sup>31</sup>P (Bruker WM 300; 121,51 MHz, gegen externe 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). IR-Spektren: Perkin Elmer PE-580 (±1,7 cm<sup>-1</sup>, gemessen in Pentan und geeicht mit DCI), MS (EI, 70 eV, 25 bis 250 °C): Varian MAT 311 A mit Datensystem SS200.

<sup>1</sup>H-NMR-Daten von freiem **1**:  $\delta$  = 1,25 [m, 2H an C(9)], 1,34 [m, 2H an C(4)], 1,37 [m, 2H an C(2)], ca 1,30–1,60 [br, m, 2H an C(3)], 1,74 [m, 1H an C(5)]. Die Zuordnung basiert auf einem <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-COSY-Spektrum.

**Tricarbonyl(1-phosphabicyclo[3.3.1]nonan)-nickel(0) (2)**. Zu einer Lösung von 2,0 g (11,7 mmol) Ni(CO)<sub>4</sub> in 30 ml Pentan werden 0,84 g (5,9 mmol) **1**, gelöst in 20 ml Pentan, über einen Zeitraum von 10 min bei 20 °C zugetropft. Die Reaktion erfolgt unter Aufschäumen. Zur Vervollständigung wird 1 h unter Lichtausschluß weiter gerührt. Das Lösungsmittel wird auf ca. 10 ml im Vakuum eingeeengt. Da nach 48 h bei -25 °C keine Kristallisation erfolgte, wurde zur Trockene eingeeengt. Das zurückbleibende blaßgelbe Öl (1,10 g (65%)) ist spektroskopisch reines **2** und kristallisiert im Kühlschränk bei 4 °C.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1,37 (v br, m); IR (Pentan):  $\nu$  = 2066 m-s (A<sub>1</sub>), 1992 vs (E) cm<sup>-1</sup>; MS/EI (20 °C, 70 eV): m/z = 284 (2%, M<sup>+</sup>), 256 (10%, M<sup>+</sup>—CO), 228 (20%, M<sup>+</sup>—2CO), 200 (100%, M<sup>+</sup>—3CO), 142 (65%, 1<sup>+</sup>).

Bei höheren Temperaturen wird Ni(CO)(**1**)<sub>2</sub><sup>+</sup> als Ion mit höchstem m/z-Wert beobachtet. Möglicherweise vollzieht sich im Tiegel folgender Prozeß:



**Pentacarbonyl(1-phosphabicyclo[3.3.1]nonan)-chrom(0) (3)**. Zu einer Lösung von 0,75 (5,3 mmol) **1** in 25 ml Pentan werden 1,45 g (4,8 mmol) Cr(CO)<sub>5</sub>(Z—C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>) hinzugegeben. Die anfänglich gelbe Lösung entfärbt sich innerhalb von 10 min vollständig, und die nun farblose Reaktionslösung wird 2 h unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen auf die Hälfte des Volumens im Vakuum kristallisieren 1,04 g (65%) farbloses **3** aus.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1,21 [br, m, 2H an C(3) und C(4)], 1,37 [br, m, 2H an C(9)], 1,50 [br, m, 2H an C(2)], 1,64–1,71 [br, m, 1H an C(5)]. Die Zuordnung basiert auf der Auswertung des <sup>1</sup>H <sup>13</sup>C-COSY-Spektrums. IR (KBr):  $\nu$  = 2927 w, 2058 m, 1963 m, sh, 1911 vs, vbr, 689 w, sh, 675 m, 495 w, 466 w cm<sup>-1</sup>; IR (Pentan):  $\nu$  = 2059 m (A<sub>1</sub>), 1985 m (B<sub>1</sub>), 1946 vs, sh (A<sub>1</sub>), 1935 vs (E) [v(CO)] cm<sup>-1</sup>; MS/EI: m/z = 334 (12%, M<sup>+</sup>), 306 (1%, M<sup>+</sup>—CO), 278 (3%, M<sup>+</sup>—2CO), 250 (7%, M<sup>+</sup>—3CO), 222 (25%, M<sup>+</sup>—4CO), 194 (100%, M<sup>+</sup>—5CO), 142 (3%, 1<sup>+</sup>), 52 (74%, Cr<sup>+</sup>).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>CrO<sub>5</sub>P (334,23): Ber. C 46,71 (gef. 47,15), H 4,52 (4,59), Cr 11,55 (15,99)%.

**Tetracarbonyl(1-phosphabicyclo[3.3.1]nonan)-eisen(0) (4)**. Zu einer Lösung von 0,68 g (4,8 mmol) **1** in 40 ml THF werden 2,0 g (5,5 mmol) festes Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> gegeben und unter Lichtausschluß 16 h lang bei 20 °C gerührt. Die erhaltene schwarz-grüne Suspension wird im Vakuum zur Trockene eingeeengt und der Rückstand fünfmal mit je 30 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten grünen Pentanextrakte werden filtriert und auf ca. 20 ml im Vakuum eingeeengt, wobei beigefarbenes **4** ausfällt. Dieses wird aus Pentan bei -25 °C während 48 h kristallisiert (Ausb. 1,20 g, 81%).

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1,13, 1,50, 1,67 (alle br, m, keine Zuordnung durchgeführt); IR (KBr):  $\nu$  = 2925 w, br, 2039 m-s, 1957 m, 1918 vs, br, 632 w-m, sh, 620 m, 505 w cm<sup>-1</sup>; IR (Pentan):  $\nu$  = 2048 vs (A<sub>1</sub>), 1974 m-s (A<sub>1</sub>), 1934 vs (E) cm<sup>-1</sup>; Ms/EI: m/z = 310 (8%, M<sup>+</sup>), 282 (8%, M<sup>+</sup>—CO), 254 (4%, M<sup>+</sup>—2CO), 226 (45%, M<sup>+</sup>—3CO), 198 (100%, M<sup>+</sup>—4CO), 142 (23%, 1<sup>+</sup>).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>FeO<sub>4</sub>P (310,07): Ber. C 46,45 (Gef. 46,42), H 4,84 (4,82)%.

**1-Phosphabicyclo[3.3.1]nonan-1-selenid (5)**. Zu einer Lösung von 1,524 g (10,7 mmol) **1** in 20 ml Benzol werden bei Raumtemperatur unter Rühren portionsweise 0,793 g (10 mmol) rotes Selen gegeben. Nach 3 h destilliert man das Lösungsmittel vollständig ab und kristallisiert aus Methanol um. Ausb.: 1,2 g (54%). Schmp. 222–223 °C (Argon, korr.).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>PSe (221,1): Ber. C 43,45 (gef. 43,53), H 6,84 (6,81)%.

### Röntgenstrukturanalyse von **3**

Die wichtigsten Kristall- und Meßdaten sind aus Tab. 3 zu entnehmen. Die Strukturbestimmung eines geeigneten Kristalls der Größe 0,15 × 0,4 × 0,6 mm erfolgte mit einem Siemens P2-Vierkreisdiffraktometer (MoK $\alpha$ -Strahlung  $\lambda$  = 0,71073 Å, Graphitmonochromator,  $\omega$ -scan, 3,5–29,3°/min.). Die Elementarzellen-Dimensionen wurden durch Verfeinerung der Winkelpositionen von 15 Reflexen (7° < 2 $\theta$  < 30°) bestimmt. Fünf wiederholt gemessene Reflexe zeigten während der gesamten Messung eine konstante Intensität. Empirische Absorptionskorrektur (min./max. Transmission 0,26/0,33), Lorentz- und Pola-

risations-Korrekturen wurden angewandt. Zur Modellfindung wurden direkte Methoden eingesetzt, wobei, wie auch zu den Strukturverfeinerungen und Darstellungen, das Programmsystem Siemens SHELXTL-PLUS (VMS) einschließlich der programminternen Atomformfaktoren eingesetzt wurde. Anisotrope Temperaturfaktoren wurden für alle Nicht-Wasserstoffatome berechnet, Wasserstoffatome an berechneten Positionen mit fixierten isotropen U-Werten von  $0,08 \text{ \AA}^2$  waren in die Berechnung einbezogen. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate konvergierte zu  $R = 0,045$  und  $R_w = 0,038$ . Die Restelektronendichte betrug maximal  $0,35 \text{ e/\AA}^3$ .

## Literatur

- [1] *J. G. Verkade, L. D. Quin*: Phosphorus-31 NMR-Spectroscopy in Stereochemical Analysis; Verlag Chemie, Deerfield Beach FL, 1987
- [2] *G. T. Andrews, I. J. Colquhoun, W. McFarlane*: Polyhedron **2** (1983) 783
- [3] *C. A. Tolman*: Chem. Rev. **77** (1977) 313
- [4] *D. G. Gorenstein*: Phosphorus-31 NMR-Principles and Applications; Academic Press Inc., New York, 1984
- [5] *K. M. Pietrusiewicz*: Org. Magn. Reson. **21** (1983) 345
- [6] *E. Osawa, K. Aigami, Y. Inamoto*: J. Chem. Soc., Perkin Trans II **1979**, 172
- [7] *P. N. Skancke*: J. Mol. Struct. **151** (1987) 11
- [8] *PC-Version von J. J. Gajewski, K. D. Gilbert enthält MM2 (QCPE 395) und MMP1 (QCPE 318) nach N. L. Allinger und Y. U. Yuh*
- [9] *U. Baumeister, H. Hartung, F. Krech*: Acta Crystallogr. **C44** (1988) 1435
- [10] *C. A. Tolman*: J. Am. Chem. Soc. **92** (1970) 2953
- [11] *O. Kahn, M. Bigorgne, M. F. Koenig, A. Loutellier*: Spectrochim. Acta A **30** (1974) 1929
- [12] *J. B. Stothers, C. T. Tan*: Can. J. Chem. **55** (1977) 841
- [13] *J. A. Peters, G. W. M. van Ballegoyen-Eekhout, B. van de Graaf, W. M. M. J. Bovée, J. M. A. Baas, H. van Bekkum*: Tetrahedron **39** (1983) 1649
- [14] *R. Pachter, Ph. L. Wessels*: J. Mol. Struct. **124** (1985) 25
- [15] *L. D. Quin, A. N. Hughes, J. C. Kisalus, B. Pete*: J. Org. Chem. **53** (1988) 1722
- [16] *S. L. Patt, J. N. Shoolery*: J. Magn. Reson. **46** (1982) 535
- [17] *M. R. Bendall, D. M. Doddrell, D. T. Pegg*: J. Am. Chem. Soc. **103** (1981) 4603
- [18] *D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall*: J. Magn. Reson. **48** (1982) 323
- [19] *S. I. Featherman, S. O. Lee, L. D. Quin*: J. Org. Chem. **39** (1974) 2899
- [20] *J. B. Lambert, A. R. Vagenas*: Org. Magn. Reson. **17** (1981) 270
- [21] *R. G. Pearson*: Inorg. Chem. **27** (1988) 734
- [22] *L. J. Bartolotti, S. R. Gadre, R. G. Parr*: J. Am. Chem. Soc. **102** (1980) 2945
- [23] *L. C. Allen*: J. Am. Chem. Soc. **111** (1989) 9003
- [24] *R. T. Sanderson*: J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 2259
- [25] *E. L. Eliel, W. F. Bailey, L. D. Kopp, R. L. Willer, D. M. Grant, R. Bertrand, K. A. Christensen, D. K. Dalling, M. W. Duch, E. Wenkert, F. M. Schell, D. W. Cochran*: J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 322
- [26] *T. Ishihara, T. Ando, T. Muranaka, K. Saito*: J. Org. Chem. **42** (1977) 666
- [27] *T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, D. L. Thorn*: J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 3801
- [28] *W. Kutzelnigg*: Pure Appl. Chem. **49** (1977) 981
- [29] *M. Elian, R. Hoffmann*: Inorg. Chem. **14** (1975) 1085
- [30] *A. E. Reed, P. v. Ragué Schleyer*: J. Am. Chem. Soc. **112** (1990) 1434
- [31] *W. Kutzelnigg*: Angew. Chem. **96** (1984) 262; Angew. Int. Edit. Engl. **23** (1984) 272
- [32] *D. S. Marynick*: J. Am. Chem. Soc. **106** (1984) 4064
- [33] *J. Hünze, H. H. Jaffé*: J. Am. Chem. Soc. **84** (1962) 540
- [34] *H. A. Bent*: J. Chem. Phys. **33** (1960) 1259
- [35] *R. G. Pearson*: Inorg. Chem. **23** (1984) 4675
- [36] *G. M. Bodner, M. Gaul*: J. Organomet. Chem. **101** (1975) 63
- [37] *V. Galasso*: J. Magn. Reson. **34** (1979) 199
- [38] *F. A. Cotton, D. C. Richardson*: Inorg. Chem. **5** (1966) 1851
- [39] *L. Pauling*: Grundlagen der Chemie, Weinheim, Verlag Chemie 1973, S. 170
- [40] *J. Borm, G. Huttner, L. Zsolnai*: Angew. Chem. **97** (1985) 1069; Angew. Chem. Int. Edit. Engl. **24** (1985) 1069
- [41] *G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich, H. G. Schmid*: J. Organomet. Chem. **160** (1978) 59
- [42] *D. E. C. Corbridge*: The Structural Chemistry of Phosphorus, Amsterdam, Elsevier Scient. Publ. Comp., 1974, S. 393
- [43] *F.-W. Grevels, V. Skibbe*: J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 681
- [44] *F. Krech, K. Issleib*: Z. anorg. allg. Chem. **425** (1976) 209

## Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. A. Zschunke  
 Institut für Analytische Chemie der Humboldt-Universität  
 Hessische Str. 1  
 O-1040 Berlin, Bundesrepublik Deutschland