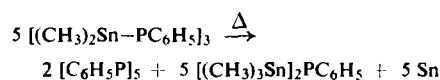


fünf Banden, die Sn-P-Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Das spricht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an trimarem Dialkylsiliciumsulfid^[4] für eine Wannenform des cyclohexananalogen Ringgerüsts mit der Symmetrie C_8 . (*1a*) zeigt im 1H -NMR-Spektrum^[5] neben dem Multiplett der Phenylprotonen das erwartete Triplet für die Protonen der beiden am Zinn gebundenen Methylgruppen bei $\delta = 398,5$ Hz ($J_{^{1}H-C-Sn-^{31}P} = 4,4$ Hz, $J_{^{1}H-C-^{117}Sn} = 46,5$ Hz, $J_{^{1}H-C-^{119}Sn} = 51,5$ Hz). (*1a*) ist thermisch nicht sehr beständig: es zerfällt im Vakuum oberhalb 175 °C in stöchiometrische Mengen Pentaphenylcyclopentaphosphoran, Bis(trimethylstannylyl)phenylphosphin und Zinn.



Ätherische HCl-Lösung spaltet (*1a*), (*1b*) und (*1c*) unter Freisetzung von Phenylphosphin und Bildung von Dimethylchlorstannan, Dibutylchlorstannan bzw. Diphenyldichlorstannan, was ebenfalls als Konstitutionsbeweis dient.

Eingegangen am 27. Juni 1968 [Z 844a]

[*] Doz. Dr. H. Schumann und Dipl.-Chem. H. Benda
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] H. Schumann, H. Köpf u. Max Schmidt, Chem. Ber. 97, 1458 (1964).

[2] H. Schumann, H. Köpf u. Max Schmidt, Chem. Ber. 97, 2395 (1964).

[3] MN-Polygram Cel 300/UV 254, Macherey-Nagel u. Co.; Methylcyclohexan/Benzol als Laufmittel.

[4] H. Kriegsmann u. H. Claus, Z. anorg. allg. Chem. 300, 210 (1959).

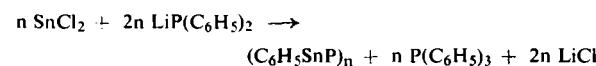
[5] 5-proz. in Benzol gegen Benzol als interner Standard.

closo-Tetrakis(phenylstannylylphosphin), ein Organostannylylphosphin mit Cuban-Struktur^[**]

Von H. Schumann und H. Benda^[*]

Unter den Oxidationsprodukten der bei der Umsetzung von Tetraphenylzinn mit Phosphor (P_4) im Einschlüßrohr bei 300 °C gebildeten Organostannylylphosphine fanden wir ein polymeres Organozinnphosphat, das offensichtlich aus unter den damals angewandten Bedingungen nicht isolierbarem polymerem Phenylstannylylphosphin ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{SnP})_n$) entstanden war^[1].

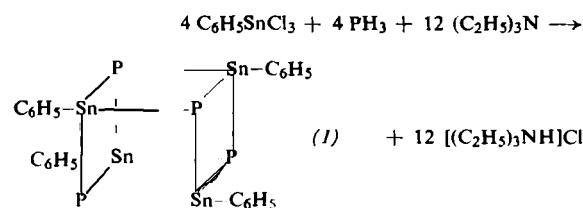
Die zuletzt genannte Verbindung bildete sich ebenfalls in einer unübersichtlichen und schlecht reproduzierbaren Reaktion^[2] aus wasserfreiem Zinn(II)-chlorid mit Diphenylphosphinolithium:



Durch gezielte Synthese konnten wir nun die Struktur dieses Organostannylylphosphins ermitteln.

Tropft man gleichzeitig benzolische Lösungen von Phenylzinnchlorid und Triäthylamin unter Argon zu vorgelegtem Benzol, in das auch Phosphin eingeleitet wird, so erhält man neben einer roten Lösung einen schmierigen, braunen Niederschlag von Triäthylammoniumchlorid und polymeren Produkten. Aus dem Filtrat fällt nach Einengen und Abtrennen von erneut ausgeschiedenen Polymeren auf Zusatz von Methylcyclohexan ein gelber Niederschlag aus, aus dem durch fraktionierende Fällung mit Pentan mit ca. 10% Ausbeute dottergelbes tetrameres Phenylstannylylphosphin (*1*) gewonnen wird.

(*1*) zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 160 °C unter Schwarzfärbung und kann auch in inerter Atmosphäre nicht



über längere Zeit aufbewahrt werden; schon nach zwei Tagen ist es größtenteils zu unlöslichen Produkten polymerisiert. Die einheitliche Zusammensetzung im frisch dargestellten Zustand konnte dünnenschichtchromatographisch nachgewiesen werden^[3]. Vollständige Elementaranalysen, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen und das linienarme IR-Spektrum sprechen eindeutig für eine Cuban-Struktur. Im IR-Spektrum findet man neben den Schwingungen der am Zinn gebundenen Phenylreste lediglich eine für die Symmetrie T_d geforderte Sn-P-Valenzschwingung bei 328 cm⁻¹ (Nujol). Die beiden infraraktiven Deformationsbanden liegen im längerwelligen, nicht mehr erfaßten Meßbereich.

Die Reaktion von Methylzinntrichlorid oder Butylzinntrichlorid mit Phosphin führt dagegen ebenso wie die Umsetzung von Methyl-, Butyl- oder Phenylzinntrichlorid mit Natriumphosphid in Benzol nur zu unlöslichen polymeren Verbindungen.

Eingegangen am 27. Juni 1968 [Z 844b]

[*] Doz. Dr. H. Schumann und Dipl.-Chem. H. Benda
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] H. Schumann, H. Köpf u. Max Schmidt, Chem. Ber. 97, 2395 (1964).

[2] H. Köpf, Dissertation, Universität Marburg, 1963.

[3] MN-Polygram Cel 300/UV 254, Macherey-Nagel u. Co.; Methylcyclohexan/Dioxan als Laufmittel.

Über Trithiomolybdate

Von A. Müller, E. Diemann, B. Krebs und M. J. F. Leroy^[*]

Während die Darstellung von Dithiomolybdaten und Tetraethiomolybdaten durch Einleiten von H_2S in Molybdatlösungen keine Schwierigkeiten bereitet, ist es bisher nicht gelungen, auf entsprechende Weise kristalline Trithiomolybdate zu erhalten^[1]. Wir konnten nun auf einfacherem Wege kristallines Cs_2MoOS_3 und Tl_2MoOS_3 darstellen.

In ein Gemisch von 15 ml Wasser und 15 ml NH_3 -Lösung ($d = 0,94$), das 5 g Ammoniummolybdat enthält, wird nach Zugabe einer wäßrigen $CsCl$ -Lösung (im Überschuß) und Eisessig (bis $pH \approx 10$) H_2S eingeleitet. Nach kurzer Zeit fallen orange bis rote Kristalle von Cs_2MoOS_3 (*1*) aus. Aus einer Lösung von (*1*) läßt sich das schwerer lösliche Tl_2MoOS_3 (*2*) durch Zusatz von $TlNO_3$ darstellen.

(*1*) und (*2*) wurden durch Analyse, durch Elektronen- und Schwingungsspektren und röntgenographisch charakterisiert.

(*1*) kristallisiert in Säulen oder Tafeln mit (100), (010) und (001) als Begrenzungsfächen. Raumgruppe: D_{2h}^{16} ($Pnma$); Gitterkonstanten: $a = 9,72 \pm 0,02$, $b = 7,21 \pm 0,02$, $c = 12,20 \pm 0,03$ Å, $V = 855,0$ Å³. Aus der gemessenen Dichte $\rho_{py} = 3,66$ g/cm³ folgt $Z = 4$ Formeleinheiten ($\rho_{10} = 3,681$ g/cm³). Die Ähnlichkeit der Zeldimensionen und der Verteilung der Reflexintensitäten im Vergleich zu Cs_2MoS_4 ^[2] und zu anderen im β -K₂SO₄-Typ kristallisierenden Substanzen läßt mit Sicherheit erwarten, daß auch (*1*) diesem Strukturtyp angehört.

Das Festkörper-IR-Spektrum von (*1*) in Nujol zeigt folgende starke Banden, die eindeutig auf das Vorliegen von $MoOS_3^{2-}$ mit annähernd C_{3v} -Symmetrie hindeuten: 859 ($\nu_1(A_1) \wedge \nu_s(MoO)$), 465 ($\nu_2(A_1) \triangleleft \nu_s(MoS)$), 200 ($\nu_3(A_1) \wedge \delta_s(MoS)$)

sowie $\nu_6(E) \triangleq \delta_{as}(\text{MoS}_3)$, 475 ($\nu_4(E) \wedge \nu_{as}(\text{MoS})$) und 265 cm^{-1} ($\nu_5(E) \wedge \rho_r(\text{MoS}_3)$). (2) zeigt stark nach längeren Wellen verschobene Valenzschwingungen (838, 460 und 440 cm^{-1}). Bei Annahme einer diagonalen MVFF^[3]-F-Matrix erhält man folgende Kraftkonstanten: $f_{\text{MoO}} = 5,89$ (5,85), $f_{\text{MoS}} = 3,11$ (3,18), $f_{\text{MoS/MoS}} = 0,30$ (0,27), $f_{\text{SMoS}} = 0,24$ (0,23), $f_{\text{OMoS}} = 0,21$ und $f_{\text{SMoS/SMoS}} = 0,00$ (0,00) mdyn/Å (in Klammern entsprechende Werte für MoO_4^{2-} und MoS_4^{2-} ^[4]). Aus der Ähnlichkeit der Kraftkonstanten folgt, daß in allen drei Ionen gleiche Metall-Chalkogen-Bindungsordnungen und entsprechende Abstände vorliegen.

Das Elektronenabsorptionsspektrum von MoOS_3^{2-} zeigt charakteristische Bandenmaxima bei 21500 ($\epsilon = 2,3 \cdot 10^3$), 25500 ($\epsilon = 8,7 \cdot 10^3$, $f = 0,10$), 32000 ($\epsilon = 6,6 \cdot 10^3$, $f = 0,09$), 38500 (Sch), 44100 cm^{-1} ($\epsilon = 1,5 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $f = 0,3$). Die ersten Banden sind Elektronenreduktionsübergängen $\text{S} \rightarrow \text{Mo}$ zuzuordnen^[5]. Aus den großen Werten der Oszillatorenstärke f ergeben sich starke kovalente Mo-S- und Mo-O-Bindungen. Das Reflexionsspektrum von (1) im sichtbaren Bereich ist mit dem Lösungsspektrum identisch. Dies zeigt, daß in Lösung und im festen Zustand isolierte MoOS_3^{2-} -Ionen vorliegen.

(1) reagiert in wässriger Lösung neutral. Die zugrundeliegende Säure ist also stark dissoziiert. Die Äquivalentleitfähigkeit des MoOS_3^{2-} -Ions beträgt $\Lambda_{25}^{\infty} = 77 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$ (MoO_4^{2-} : 74,5 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$).

Eingegangen am 25. Juli 1968 [Z 855]

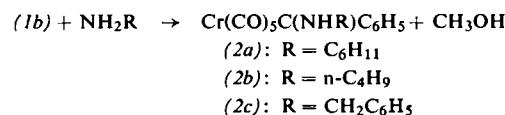
[*] Priv.-Doz. Dr. A. Müller, cand. chem. E. Diemann und Dr. B. Krebs
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8/9
Dr. M. J. F. Leroy
Laboratoire de Chimie Minérale,
Faculté de Sciences de l'Université
Strasbourg (Frankreich)

- [1] Vgl. M. J. F. Leroy, G. Kaufmann, R. Charlionet u. R. Rohmer, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 263, 601 (1966).
- [2] G. Gattow u. A. Franke, Naturwissenschaften 52, 493 (1965); Z. anorg. allg. Chem. 352, 11 (1967).
- [3] Vgl. A. Müller, B. Krebs, W. Rittner u. M. Stockburger, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 182 (1967).
- [4] A. Müller u. B. Krebs, J. molecular Spectroscopy 24, 180 (1967).
- [5] A. Müller, B. Krebs u. E. Diemann, Z. anorg. allg. Chem. 353, 259 (1967).

Kinetik der Aminolyse von Methoxyphenylcarben-pentacarbonyl-chrom(0)^[1,2]

Von B. Heckl, H. Werner und E. O. Fischer [*]

Methoxyorganycarben - pentacarbonyl - chrom - Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{R}'$ ((1a): $\text{R}' = \text{CH}_3$, (1b): $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ^[3]) verhalten sich gegenüber Aminen esteranalog. (1a) reagiert z.B. mit NH_3 ^[4] und NH_2R ^[5] unter Substitution der Methoxygruppe und Bildung von Aminocarben-Komplexen. Wie wir jetzt fanden, findet auch bei der Einwirkung primärer Amine auf (1b) in Lösungsmitteln wie n-Hexan, Äther oder Dioxan bei $\sim 30^\circ\text{C}$ eine Aminolyse statt:



Die Verbindungen (2) bilden gelbe, diamagnetische Kristalle, die in organischen Solventien sehr gut löslich und gegen Oxidationsmittel nur wenig empfindlich sind.

Zur Bestimmung der Aminolysegeschwindigkeit können spektrophotometrische Methoden dienen ((1b): $\lambda_{\text{max}} = 406 \text{ nm}$, (2a)-(2c): $\lambda_{\text{max}} = 362-366 \text{ nm}$; in Hexan^[6]). In Tabelle 1 sind als Beispiel die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung für $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ zusammengestellt.

Die graphische Darstellung von k_{ps} gegen $[\text{NH}_2\text{R}]$ führt in allen Fällen zu Exponentialkurven, so daß ein Geschwindig-

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung der Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (1b) mit $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ bei $32,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

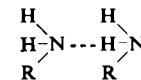
$[(1b)]$ (mmol/l)	$[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}]$ (mmol/l)	Solvans	$k_{ps} \cdot 10^3$ (sec $^{-1}$)
0,33	60	n-Decan	0,46
0,33	80	n-Decan	1,10
0,33	90	n-Decan	1,86
0,33	100	n-Decan	2,79
0,33	110	n-Decan	4,29
0,33	120	n-Decan	5,13
0,33	16,6	Dioxan	0,58
0,33	20,0	Dioxan	0,80
0,33	23,3	Dioxan	1,28
0,33	26,6	Dioxan	1,65
0,33	30,0	Dioxan	2,11
0,33	36,6	Dioxan	3,34
0,33	43,3	Dioxan	4,79

keitsgesetz zweiter Ordnung (d.h. jeweils erster Ordnung bezogen auf Komplex- und Amin-Konzentration) mit Sicherheit auszuschließen ist. Ein sehr guter linearer Zusammenhang besteht dagegen in n-Decan für k_{ps} und $[\text{NH}_2\text{R}]^3$, in Dioxan für k_{ps} und $[\text{NH}_2\text{R}]^2$.

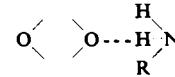
$$\text{n-Decan: } \frac{d[(2)]}{dt} = k[(1b)] [\text{NH}_2\text{R}]^3$$

$$\text{Dioxan: } \frac{d[(2)]}{dt} = k'[(1b)] [\text{NH}_2\text{R}]^2$$

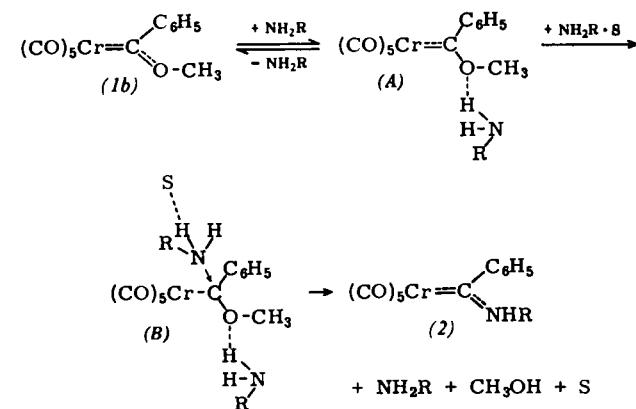
Auf Grund dieser unerwarteten und zunächst sehr überraschenden Ergebnisse wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: Im Primärzustand entsteht ein Addukt (A) aus je einem Molekül Carbenkomplex und Amin. Nach $^1\text{H-NMR}$ -Messungen^[7] gilt die Existenz von Wasserstoffbrücken zwischen den NH-Protonen und dem Sauerstoffatom der OCH_3 -Gruppe als gesichert. Die Brückebildung schwächt den Doppelbindungsanteil zwischen O und C_{Carben} und erleichtert so eine nucleophile Substitution am Carben-Kohlenstoffatom. In n-Decan kommt als angreifendes Agens ein durch ein zweites NH_2R -Molekül polarisiertes Amin



oder ein Ionenpaar ($\text{NH}_3\text{R}^+ \cdot \text{NHR}^-$), in Dioxan dagegen ein durch das Solvens polarisiertes Amin



in Betracht. Diese Annahme erklärt unseres Erachtens plausibel die unterschiedliche Reaktionsordnung in den genannten Lösungsmitteln und die in Dioxan größere Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. Tabelle 1).



n-Decan: S = NH_2R
 Dioxan: S = $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$