

nach Abziehen des Lösungsmittels ein Gemisch von (3) und (4) durch Sublimation ($80^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr) abtrennen läßt.

Darstellung von (6): Zu 2.1 g (7.4 mmol) (1) in 50 ml THF gibt man bei -60°C unter Rühren auf einmal 1.2 ml (7.4 mmol) ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NCl}$). Aufarbeitung der Reaktionslösung wie bei der Darstellung von (5) ergibt eine orangefarbene Zone (Vorlauf von (1) und nicht identifizierten Nebenprodukten mit Toluol/Pentan 1:3; Zone von (6) mit Toluol/Pentan 1:1), aus der (6) nach Abziehen des Lösungsmittels analysenrein als gelbes Öl erhalten wird. $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , ext. conc. H_3PO_4 , δ [ppm]): 65.2(P); Mol.-Masse 413 (massenspektr.); Ausbeute: 420 mg (14%).

Darstellung von (7): 1.2 g (4.2 mmol) (1) werden bei -60°C in 50 ml THF gelöst und mit einer Lösung von 1.3 g (10 mmol) J_2 in 400 ml THF umgesetzt. Innerhalb von 2 h läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und arbeitet wie bei (5) auf. Neben nicht weiter untersuchten Produkten erhält man nach Auswaschen des Vorlaufs mit Toluol/Pentan 1:3 mit Toluol eine breite orangegelbe Zone von (7). Zweimalige Chromatographie und Trocknen bei $20^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr ergibt analysenreines (7) als gelbbraunes Öl. $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , ext. conc. H_3PO_4 , δ [ppm]): 181; Mol.-Masse 484 (massenspektr.); Ausbeute: 260 mg (13%).

Eingegangen am 5. Mai 1975 [Z 255a]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 36311-99-6 / (2): 26307-01-7 / (3): 12276-83-4 / (4): 55758-58-2 /
(5): 55758-59-3 / (6): 55822-48-5 / (7): 55758-60-6 /
Cyclohexylamin: 108-91-8 / N-Chlordinbutylamin: 999-33-7.

[1] G. M. Kosolapoff u. L. Maier: *Organic Phosphorous Compounds*, Vol. I. Wiley-Interscience, New York 1972.

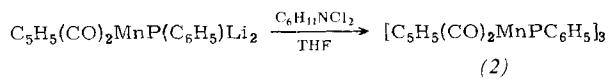
[2] Bei der Fragmentierung von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_3\text{P}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ist $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{PC}_6\text{H}_5$ nachweisbar; dies zeigt, daß Phenylphosphiniden als Komplexligand auftreten kann. Vgl. G. Huttner, H. D. Müller, A. Frank u. H. Lorenz, *Angew. Chem.* 87, 597 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, Nr. 8 (1975).

[3] Die Reaktion von (1) mit (2) und Isopropylamin führt zu einem Gemisch von (5) und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnPC}_6\text{H}_5(\text{H})\text{NHCH}_3\text{H}_7$, unter Bedingungen, die eine Uraminierung von (5) ausschließen. Beide Produkte dürfen daher über die gemeinsame Vorstufe (4) entstehen.

Darstellung des dreikernigen Triphenylcyclotriphosphphan-Komplexes ($\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}_3[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_3$ durch Entmetallierung von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnPC}_6\text{H}_5\text{Li}_2$ ^[**]

Von Gottfried Huttner, Hans-Dieter Müller, Albin Frank und Hans Lorenz^[*]

Entmetallierung von Pentacarbonylchrom(phenyldithioarsan), $(\text{CO})_5\text{CrAs}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Li}_2$, mit *N,N*-Dihalogenaminen führt zum Arsiniden-Komplex $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ ^[11]. Die Entmetallierung von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnPC}_6\text{H}_5\text{Li}_2$ ^[2] ergab anstelle des analogen Phosphiniden-Komplexes $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_2$ (1) als unerwartetes Produkt die dreikernige Verbindung (2).



Nach chromatographischer Reinigung und Kristallisation aus Toluol/Pentan wird (2) als roter, feinkristalliner Festkörper erhalten. Bei 20°C ist (2) auch an Luft beständig; im geschlossenen Rohr zersetzt es sich unter Stickstoff erst bei 140°C .

[*] Doz. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. H. D. Müller, cand. chem. A. Frank und Dr. H. Lorenz

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

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

Das IR-Spektrum von (2) zeigt neben den für C_6H_5 - und $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Gruppen charakteristischen Banden zwei gleich intensive, starke Absorptionen bei 1934 und 1880 cm^{-1} , die auf das Vorliegen von $\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Gruppierungen hinweisen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man neben zwei Multiplets für die Phenylprotonen ($\delta = 6.8, 7.6\text{ ppm}$; rel. int. TMS) zwei Signale für die Protonen der Cyclopentadienylringe ($\delta = 3.80$ und 3.96 ppm) im Intensitätsverhältnis 1:2.

Obwohl die osmotometrische Molekulargewichtsbestimmung und die Elementaranalyse (2) als dreikernigen Komplex mit $M_r = 852$ ausweisen, tritt im Massenspektrum keine entsprechende Linie auf. Das schwerste Ion wird bei $m/e = 460$ beobachtet und läßt sich plausibel nur dem Molekül-Ion des zweikernigen Phosphiniden-Komplexes (1) zuordnen. Dies wird durch das übrige Fragmentierungsmuster gestützt.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[3] zeigt, daß (2) den Triphenylcyclotriphosphan-Liganden $(\text{PC}_6\text{H}_5)_3$ (3)^[4] enthält (Abb. 1). Zwei $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Gruppen befinden sich unterhalb, die dritte oberhalb des Phosphor-Dreirings. Die Mn—P-Abstände ($223.6 \pm 0.5\text{ pm}$) sind wesentlich kleiner als die Summe der Kovalenzradien (248 pm)^[5]; (3) ist damit als gut rückbindender Ligand charakterisiert.

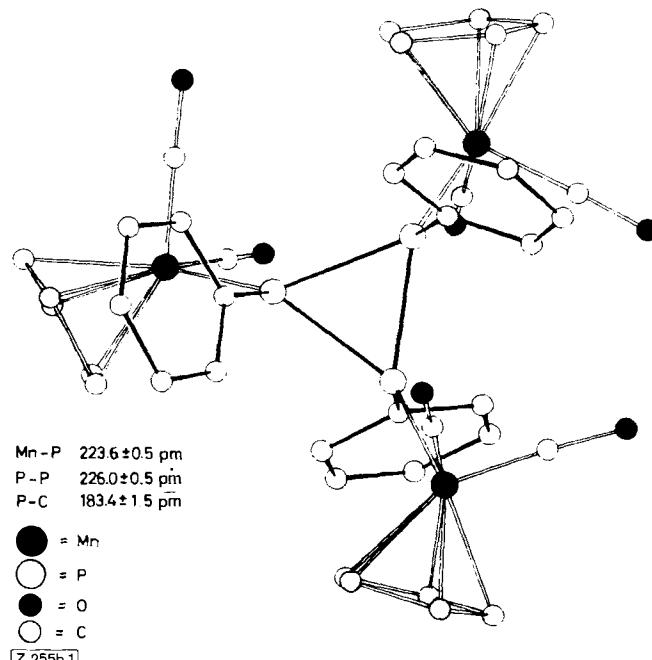


Abb. 1. Struktur von Triphenylcyclotriphosphane-tris(cyclopentadienyldicarbonylmangan) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}_3[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_3$ (2).

In (2) liegt ein sterisch stark behindertes System vor, in dem keiner der Substituenten des Phosphor-Dreirings (C_6H_5 sowie $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$) frei drehbar sein kann; ihre Ausrichtung im Kristallgitter entspricht der Anordnung mit der kleinstmöglichen sterischen Hinderung, doch treten auch hier noch störende Wechselwirkungen auf. Ursache der zunächst überraschenden Entstehung des spannungsreichen Dreirings könnte ein möglicherweise intermediär gebildeter einkerniger Phosphiniden-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnPC}_6\text{H}_5$ ^[6] sein, dessen Stabilisierung in Dreiring-Anordnung den maximalen Abstand zwischen den voluminösen Substituenten benachbarter Phosphoratome zuläßt.

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten werden unter N_2 -Schutz durchgeführt.
Zu 2.3 g (8.0 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnPC}_6\text{H}_5$, gelöst in 50 ml THF, werden bei -70°C unter Röhren aus einer Pipette 16 ml einer 1 M Lösung von $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ in $n\text{-Pentan}$

rasch zugegeben; die so erhaltene Lösung von $C_5H_5(CO)_2MnP(C_6H_5)Li_2$ ^[2] wird sofort mit 1.9 ml (13.5 mmol) $C_6H_{11}NCl_2$ versetzt. Nach Röhren bei $-70^\circ C$ (0.5 h) und bei Raumtemperatur (1.5 h) wird das braunrote Reaktionsgemisch über Silicagel (Laufmittel: Diäthyläther) filtriert und bei 10^{-2} Torr/ $20^\circ C$ eingeengt. Der klebrige Rückstand wird an Silicagel (Merck, Korngröße 0.063–0.200 mm, 3% H_2O ; Säule: l=80, \varnothing =2 cm) bei $-30^\circ C$ chromatographiert. Mit Toluol/Pentan 1:1 wird nicht umgesetztes $C_5H_5(CO)_2MnP(C_6H_5)H_2$ abgetrennt. Mit reinem Toluol wandert danach eine dunkelrote Zone mit braunem Vor- und Nachlauf. Diese Zone wird nach Abziehen des Lösungsmittels bei $20^\circ C$ erneut chromatographiert: Mit Toluol/Pentan 1:1 (Bedingungen wie oben) entwickelt sich ein intensiv roter Vorlauf; die rote Hauptzone von (2) wird mit Toluol eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Toluol/Pentan 1:20 erhält man (2) analysenrein als hellrotes, feinkristallines Pulver. Mol.-Masse 871 (osm. in C_6H_6 , ber. 852); Ausbeute: 300 mg (14%).

Eingegangen am 5. Mai 1975 [Z 255b]

CAS-Registry-Nummern:

$C_5H_5(CO)_2MnP(C_6H_5)Li_2$: 55758-70-8 / $C_6H_{11}NCl_2$: 26307-01-7 / $[C_5H_5(CO)_2MnPC_6H_5]_3$: 55758-71-9.

- [1] G. Huttner u. H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87, 454 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 433 (1975).
- [2] G. Huttner u. H. D. Müller, Z. Naturforsch. 30b, 235 (1975).
- [3] 2300 Diffraktometer-Daten (Syntex-P2): $R_f = 7.4\%$ (Syntex-XTL).
- [4] M. Baudler u. M. Bock, Z. Anorg. Allg. Chem. 395, 37 (1973); Angew. Chem. 86, 124 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 147 (1974).
- [5] M. R. Churchill in J. D. Dunitz u. J. A. Ibers: Perspectives in Structural Chemistry, Vol. III. Wiley, New York 1970.
- [6] Das intermediäre Auftreten von $C_5H_5(CO)_2MnPC_6H_5$ wird auch durch andere Untersuchungen wahrscheinlich gemacht: G. Huttner u. H. D. Müller, Angew. Chem. 87, 596 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 8 (1975).

Eine kristalline Verbindung mit isoliertem $W_3S_9^{2-}$ -Ion – ein Thioanalogon zu Isopolyanionen der Übergangsmetalle

Von E. König-Ahlborn und Achim Müller^[*]

Obwohl zahlreiche Untersuchungen über Isopolyanionen von Elementen der V. und VI. Nebengruppe vorliegen und nachgewiesen werden konnte, daß bei vielen Oxometallaten sowohl in Lösung als auch im Festkörper isolierte polymere Anionen auftreten^[1–3], sind deren Thioanaloga bisher unbekannt^[4]. Dies ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß zum einen wäßrige Lösungen mit Thioanionen wie z. B. WS_4^{2-} , MoS_4^{2-} und VS_4^{2-} sich beim Ansäuern unter Bildung von Metallsulfiden leicht zersetzen^[4] und zum anderen die Protonenaffinität von Thioanionen geringer ist als von Oxoanionen (als Primärsschritt bei der Bildung von Polyanionen wird die Protonierung des Anions angenommen), weshalb Polythioanionen erst bei höheren H^+ -Konzentrationen entstehen können.

Es ist uns jetzt gelungen, $[(C_6H_5)_4P]_2W_3S_9$ (1) und $[(C_6H_5)_4As]_2W_3S_9$ (2) als dunkelrote trikline Kristalle zu isolieren und durch Elementaranalyse, Schwingungsspektrum, Elektronenabsorptionsspektrum sowie Molekulargewichtsbestimmung zu charakterisieren.

Die Thiotriwolframate (1) und (2) sind unlöslich in Äthanol oder Äther, lösen sich jedoch in Methylenchlorid, Acetonitril und Nitromethan. Die Farbe ist praktisch gleich der von $(NH_4)_2MoS_4$ ^[5]. Die Farbvertiefung gegenüber dem

WS_4^{2-} -Ion (gelb) erklärt sich durch eine Aufspaltung bzw. Verbreiterung der ersten Charge-Transfer-Bande $t_1 \rightarrow 2e$ ($^1A_1 \rightarrow ^1T_2$) von WS_4^{2-} ^[5].

(1) kristallisiert triklin in der Raumgruppe P1 mit $Z=1$ ($a=13.306$, $b=9.076$, $c=10.532\text{ \AA}$; $\alpha=96.12$, $\beta=86.98$, $\gamma=94.88^\circ$; $d_{exp}=1.98$, $d_{cal}=2.00\text{ g/cm}^3$). Vorläufige Ergebnisse der Röntgen-Strukturanalyse^[6] an Einkristallen zeigen, daß die beiden endständigen Wolframate W-1 und W-3 tetra-

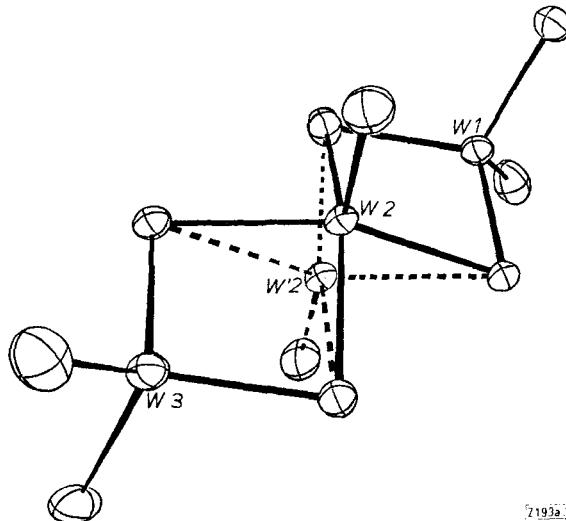


Abb. 1. Struktur des Anions $W_3S_9^{2-}$ (die statistische Verteilung von W-2 ist durch gestrichelte Linien angedeutet; vgl. [6]).

edrisch, das mittlere W-2 stark verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert ist. Die WS_n -Polyeder sind über Kanten verknüpft (vgl. Abb. 1^[6]).

Die Lage der WS-Valenzschwingungen ist eindeutig mit der Struktur des Anions vereinbar. Die IR-Festkörperspektren von (1) und (2) zeigen Banden bei 525 [$\nu(W(2)=S)$], 490, 485 [$\nu(W(1,3)=S)$], 465 und 435 cm^{-1} [$\nu_{as}(W-S-W)$] (zur Lage von $\nu(WS)$ -Schwingungen vgl.^[7]).

Arbeitsvorschrift:

a) Zur Lösung von 1.2 g $(NH_4)_2WS_4$ in 360 ml H_2O werden unter starkem Röhren 40 ml 40proz. HF gegeben. Nach Zugabe einer Lösung von 0.4 g $[(C_6H_5)_4P]Cl$ in 50 ml H_2O entsteht ein rotbrauner Niederschlag von (1), der filtriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und aus Nitromethan umkristallisiert wird. Mol.-Gew. in CH_2Cl_2 : 1452 (ber. 1519).

b) Alternativ bildet sich (1), wenn man $(NH_4)_2WS_4$ und $[(C_6H_5)_4P]Cl$ im Molverhältnis 3:2 unter N_2 und unter ständiger Durchmischung erhitzt ($250^\circ C$; 0.5 h). Das Reaktionsprodukt wird wie oben angegeben umkristallisiert.

c) (2) läßt sich auf analoge Weise mit $[(C_6H_5)_4As]Cl$ darstellen. Mol.-Gew. in CH_2Cl_2 : 1624 (ber. 1607).

Eingegangen am 27. Januar,
in veränderter Form am 18. Juli 1975 [Z 193a]

CAS-Registry-Nummern:
(1): 54844-39-2 / (2): 54823-22-2 / $(NH_4)_2WS_4$: 13862-78-7.

[1] D. L. Kepert, Progr. Inorg. Chem. 4, 199 (1962); O. Glemser, H. Holznagel, W. Höltje u. E. Schwarzmüller, Z. Naturforsch. 20b, 725 (1965).

[2] P. Souchay: Polyanions and Polycations. Gauthier-Villars, Paris 1963.

[3] F. A. Cotton u. G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry. Wiley-Interscience, New York 1972; Anorganische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1974.

[4] E. Diemann u. A. Müller, Coord. Chem. Rev. 10, 79 (1973).

[5] A. Müller, E. Diemann u. C. K. Jorgensen, Struct. Bonding 14, 23 (1973).

[6] Wir danken Dr. Preut, Dortmund, für seine Mitarbeit. Die Kristallstrukturbestimmung ist besonders wegen der statistischen Verteilung von W-2 auf zwei verschiedene Gitterpositionen erschwert (vgl. Abb. 1). Nach Vorliegen genauer Ergebnisse werden wir über die Struktur von (1) gemeinsam mit Herrn Preut berichten.

[7] K. H. Schmidt u. A. Müller, Coord. Chem. Rev. 14, 115 (1974).

[*] Prof. Dr. A. Müller und Dipl.-Chem. E. König-Ahlborn
Institut für Chemie der Universität
46 Dortmund 50, Postfach 500 500