

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

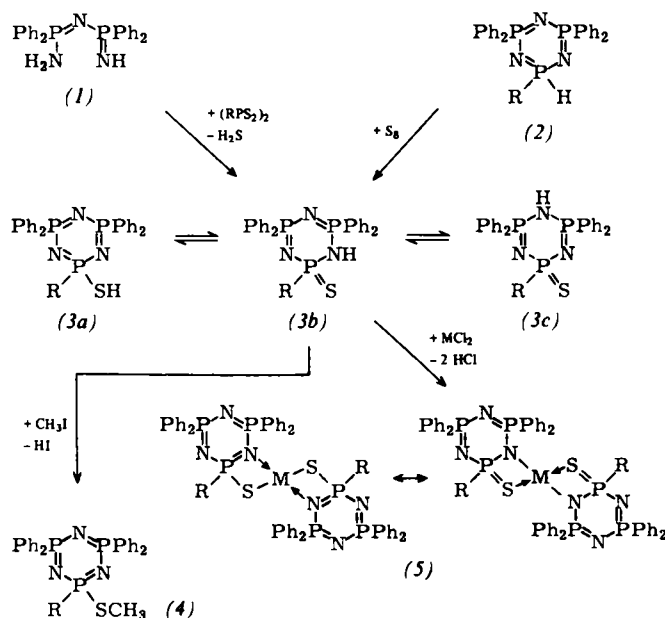
Bis[cyclotri(λ⁵-phosphazan)dienthionato]-Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}-Komplexe und ihre Struktur^[1]

Von Alfred Schmidpeter, Klaus Blanck und Farid R. Ahmed^[*]
 Professor Egon Wiberg zum 75. Geburtstag gewidmet

Cyclotri(λ⁵-phosphazan)dien-2-thione (3) sind durch Cyclisierung^[2] von Amino-di(λ⁵-phosphazen)en (1) mit Perthiophosphonsäure-anhydriden und – wie hiermit berichtet wird – auch durch Schwefelung von Hydrido-cyclotri(λ⁵-phosphazen)en (2) zugänglich. Sie liegen in Lösung als Tautomer (3b) vor, ihre Methylderivate (4) leiten sich jedoch vom anderen Tautomer (3a) ab^[2]. Dies geht aus der Inäquivalenz bzw. aus der Äquivalenz von P⁴ und P⁶ und der Dublett-Aufspaltung des ¹H-NMR-Signals der eingeführten Methylgruppe hervor (Tabelle 1).

In Form ihrer Anionen setzen sich die Verbindungen (3) mit den Dichloriden von Ni, Pd und Pt zu den Bis(thionato)metall(II)-Komplexen (5) um. Die ³¹P-NMR-Spektren von (5) (Tabelle 1) schließen sich denen von (3b) an und weisen insbesondere P⁴ und P⁶ wieder als nicht äquivalent aus. Sie zeigen damit, daß der Phosphazanring über N¹ an das Metall-

atom koordiniert ist, und legen ein von (3a,b) herzuleitendes Vierringchelat nahe, das sich allerdings nur konstruieren läßt, wenn die sonst gewohnte Geometrie der daran beteiligten Strukturelemente partiell verändert wird.



Die Struktur von (5), R = CH₃, M = Ni wurde röntgenographisch nach der Schweratommethode bestimmt^[3] und zu R = 0.041 und R_w = 0.040 verfeinert: Raumgruppe P1̄; a = 11.142, b = 12.598, c = 9.620 Å; α = 110.82, β = 77.84,

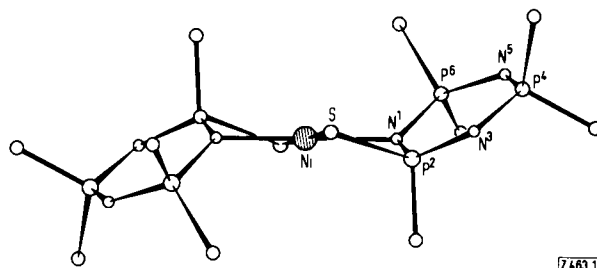


Abb. 1. Molekülstruktur des Bischelats (5), R = CH₃, M = Ni. Von den acht Phenylgruppen sind nur die P-gebundenen Kohlenstoffatome wiedergegeben.

Tabelle 1. Eigenschaften und NMR-Daten [a] der 4,4,6,6-Tetraphenyl-cyclotri(λ⁵-phosphazan)dienthion-Derivate.

	R = CH ₃					R = CH ₃ OC ₆ H ₄					R = C ₆ H ₅ O				
	M	Fp [°C]	J _{PSC} [Hz]	δP ²	δP ⁴ δP ⁶	Fp [°C]	J _{PSC} [Hz]	δP ²	δP ⁴ δP ⁶	Fp [°C]	J _{PSC} [Hz]	δP ²	δP ⁴ δP ⁶	Fp [°C]	J _{PSC} [Hz]
(3)		216		49.5	13.5 19.2	183–185 [2]		45.2	15.2 21.2	227–228		44.3	15.7 22.6		
(4)		109	13.1	38.6	14.1	129–130 [2]	13.6	27.0	14.1	157–158	16.2	30.9	15.2		
(5) Ni		302	violett		[b]	241	türkis	60.6	16.5 26.6	241	lavendel		[b]		
(5) Pd		303–304	orangebraun		[b]	283–284	rotbraun	48.7	10.9 26.2	249	rotbraun	49.0	11.9 27.9		
(5) Pt		281–282	hellgelb	57.9	9.1 27.1					186	hellgelb	52.9	10.4 28.1		

[a] Lösungsmittel: Nitrobenzol; δ-Werte in ppm gegen H₃PO₄ extern.
 [b] Löslichkeit zu gering.

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter und Dr. K. Blanck
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Meiserstraße 1, 8000 München 2
 Prof. Dr. F. R. Ahmed
 Division of Biological Sciences
 National Research Council of Canada
 Ottawa K1A 0R6 (Canada)

γ = 102.58°; Z = 1; d_{ber} = 1.416, d_{exp} = 1.415 g cm⁻³. Das Nickelatom bildet ein kristallographisches Inversionszentrum und ist streng planar jeweils vom Schwefel- und einem dazu geminalen Ringstickstoffatom der beiden Liganden umgeben. Die beiden Chelatringe sind entlang der N¹S-Diagonale um 25.4° gefaltet, symmetriebedingt in entgegengesetzter Richtung.

Die Chelatbildung wird dadurch möglich, daß a) der Ni-koordinierte Phosphazenenstickstoff nicht planar^[4] und sehr ungleichmäßig (Winkel P²N¹P⁶ 123.0, P⁶N¹Ni 130.2, P²N¹Ni 95.4°; Winkelsumme 348.6°) umgeben ist, b) seine Bindungen im Ring (N¹—P² 1.649, N¹—P⁶ 1.635 Å) länger sind als die übrigen PN-Bindungen (1.581–1.591 Å) und c) an P² die Ligandenebene zur Cyclophosphazenebene nicht senkrecht ist (Diederwinkel 82.5°, während er sonst höchstens um 5° abweicht).

Cyclotri(λ⁵-phosphazan)dien-2-thione (3)

Die Lösung von Hydrido-cyclotri(λ⁵-phosphazen) (2) in Methylenchlorid wird nach Zugabe der stöchiometrischen Menge Schwefel zum Sieden erhitzt. Nach ca. 10 min hat sich der Schwefel gelöst, und (3) scheidet sich feinkristallin ab (Ausbeute 90–95 %).

Methylthio-cyclotri(λ⁵-phosphazene) (4)

1 mmol (3) löst sich bei mehrstündigem Rühren in 10 ml Methylenchlorid und 3 ml CH₃I auf. Eindampfen der Lösung ergibt (4)-Hydriodid als festen Rückstand, woraus (4) durch Umkristallisieren aus Acetonitril/Wasser (1:1) erhältlich ist (Ausbeute 82–88 %).

Cyclotri(λ⁵-phosphazan)dienthionato-Komplexe (5)

Zur Lösung von je 2 mmol (3) und Natrium-methanolat in 10 ml Methanol gibt man 1 mmol NiCl₂(H₂O)₆ (gelöst in 5 ml Methanol) oder PdCl₂ (heiß gelöst in 25 ml Acetonitril) oder (C₆H₅CN)₂PtCl₂ (gelöst in 10 ml Acetonitril). Im ersten und zweiten Fall bildet sich sofort, im dritten erst nach 10 min Kochen und Abkühlen ein feinkristalliner Niederschlag von (5), der aus Nitrobenzol umkristallisiert wird (Ausbeute 80–95 %).

Eingegangen am 12. April 1976 [Z 463]

CAS-Registry-Nummern:

- (2), R = CH₃: 18033-98-2 / (2), R = CH₃OC₆H₄: 59562-83-3 /
 (2), R = C₆H₅O: 18033-97-1 / (3), R = CH₃: 59562-84-4 /
 (3), R = CH₃OC₆H₄: 22779-75-5 / (3), R = C₆H₅O: 59562-85-5 /
 (4), R = CH₃: 59562-86-6 / (4), R = CH₃OC₆H₄: 22779-79-9 /
 (4), R = C₆H₅O: 59562-87-7 / (5), M = Ni, R = CH₃: 59671-82-8 /
 (5), M = Ni, R = CH₃OC₆H₄: 59671-83-9 /
 (5), M = Ni, R = C₆H₅O: 59671-84-0 / (5), M = Pd, R = CH₃: 59671-85-1 /
 (5), M = Pd, R = CH₃OC₆H₄: 59697-10-8 /
 (5), M = Pd, R = C₆H₅O: 59671-86-2 / (5), M = Pt, R = CH₃: 59671-87-3 /
 (5), M = Pt, R = C₆H₅O: 59671-88-4 / CH₃I: 74-88-4 /
 S₈: 10544-50-0 / ³¹P: 7723-14-0.

[1] 56. Mitteilung über Phosphazene. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 55. Mitteilung: A. Schmidpeter u. H. Eilerz, Chem. Ber. 109, Nr. 9 (1976).

[2] A. Schmidpeter u. C. Weingand, Z. Naturforsch. 24b, 177 (1969).

[3] F. R. Ahmed, Acta Crystallogr. B, im Druck.

[4] Vgl. hingegen die Strukturbefunde an Nichtchelate-Metallkomplexen von Cyclophosphazenen: J. Trotter u. S. H. Whitlow, J. Chem. Soc. A 1970, 455; W. C. Marsh u. J. Trotter, ibid. A 1971, 1482.

Solvolyse des Hexafluorophosphat-Ions und Struktur von [Tris(μ-difluorophosphato)-bis(η-pentamethylcyclopentadienylrhodium)]hexafluorophosphat^[**]

Von Stephen J. Thompson, Pamela M. Bailey, Colin White und Peter M. Maitlis^[*]

Beim Studium der neuen dikationischen Solvens-Komplexe (2) haben wir gefunden, daß das als Gegenion fungierende

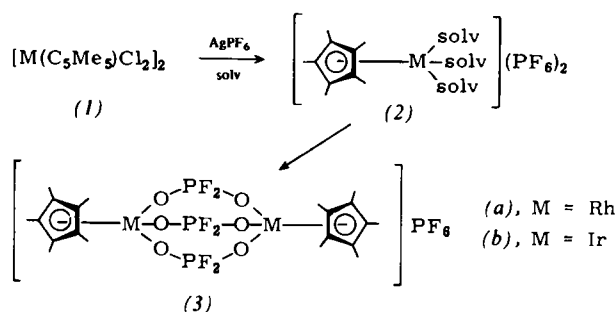
[*] Dr. S. J. Thompson, Dr. P. M. Bailey, Dr. C. White und Prof. Dr. P. M. Maitlis
 Department of Chemistry, The University
 Sheffield S3 7HF (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom S.R.C. sowie von I.C.I. Ltd. unterstützt. P. M. B. dankt der University of Sheffield für eine Junior Research Fellowship.

Hexafluorophosphat durch Solvolyse in Difluorophosphat umgewandelt werden kann, welches als Brückenligand in Komplexe des Typs (3) eingebaut wird. Die überraschend große Bereitschaft zu dieser Reaktion mahnt zur Vorsicht bei der Verwendung von PF₆⁻ und ähnlichen Gegenionen, die bisher als praktisch inert galten.

Die Solvens-Komplexe (2) bilden sich aus den Dichloro(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium- oder -iridium-Verbindungen^[1] (1) durch Umsetzung mit AgPF₆ in einem Solvens (solv). Solche mit solv = Acetonitril, Pyridin oder Dimethylsulfoxid lassen sich isolieren, andere mit solv = Aceton, Methanol oder Methylenchlorid sind nur in Lösung haltbar. Die Solvens-Liganden können in diesen Komplexen leicht ausgetauscht werden, z. B. führt die Reaktion mit Arenen zu [M(C₅Me₅(aren))]²⁺.

IR-spektroskopisch beobachtet man am Dimethylsulfoxid-Rhodium-Komplex O-Koordination, sowohl im Festkörper (Nujol-Suspension) als auch in Aceton-Lösung [ν(SO) 953 cm⁻¹], der entsprechende Iridium-Komplex hingegen liegt im festen Zustand O- und S-gebunden [ν(SO) 901, 1135 cm⁻¹; Nujol] und gelöst in Aceton sogar nur S-gebunden vor [ν(SO) 1128 cm⁻¹]^[2]. Dies deutet darauf hin, daß (Rh^{III}C₅Me₅) ein „härteres“ Koordinationszentrum ist als (Ir^{III}C₅Me₅).



Bei Versuchen, den Komplex (2a), solv = Me₂CO, zu isolieren sowie beim Erwärmen (50°C/12 h) der Lösung in Aceton erhielten wir als Produkt einer Zersetzungsreaktion den zweikernigen Komplex (3a) mit brückenbildenden PO₂F₂-Liganden. (3a) ist auch durch direkte Synthese aus (2a) und HPO₂F₂ darstellbar.

Das ³¹P-NMR-Spektrum (rel. 85proz. H₂PO₄ ext.) von (3a) zeigt für das Anion PF₆⁻ ein Septett- (δ = -166.2 ppm, J_{PF} = 708 Hz) und für die Liganden PO₂F₂⁻ ein Triplett-Signal (δ = -33.1 ppm, J_{PF} = 952 Hz) im Verhältnis 1:3, das ¹⁹F-NMR-Spektrum (rel. CF₃CO₂H ext.) zwei Dubletts (δ = -5.7 bzw. +3.4 ppm) im Verhältnis 1:1. Im ¹H-NMR-Spektrum sind die zehn Methylgruppen äquivalent (Singulett bei δ = 1.65 ppm).

Das Salz [C₂₀H₃₀F₆O₆P₃Rh₂]PF₆, M_r = 924.14, kristallisiert monoklin mit a = 10.186(5), b = 37.68(2), c = 12.82(2) Å; β = 98.06(1)°; V = 4872 Å³; d_{ber} = 1.889, d_{exp} = 1.83 g/cm³; Z = 6; Raumgruppe P2₁. Auf einem Stoe-ADI2-Diffraktometer wurden mit MoK_α-Strahlung im Bereich 6.5° ≤ 2θ ≤ 50° 4210 unabhängige Reflexe, I ≥ 3σ(I), gemessen. Bei der Strukturbestimmung und -verfeinerung nach üblichen Methoden bis zum R-Wert 0.112 erscheinen einige der Fluoratome in der Differenz-Fourier-Synthese als fehlgeordnet. Es ist noch nicht gelungen, die O- und F-Atome der PO₂F₂⁻-Liganden zu unterscheiden, und die Formulierung von (3a) mit O,O'-Koordination beruht vor allem auf dem ¹⁹F-NMR-Spektrum [bis -90°C nur Dublett aufgrund von ³¹P-Kopplung; keine Kopplung mit ¹⁰³Rh (100%, I = 1/2)].

Gewöhnlich wird das Hexafluorophosphat-Ion für besonders stabil gehalten. So findet selbst in 6 M HCl bei 45°C nur sehr langsam Hydrolyse zu Phosphat statt^[3], in alkalischer Lösung läuft diese Umwandlung sogar noch langsamer ab^[4, 5]. Eine katalytische Beschleunigung der Reaktion durch Metall-