

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 vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuscript 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( $\lambda^5$ -phosphazan)dienethionato]- $Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}$ -Komplexe und ihre Struktur<sup>[1]</sup>

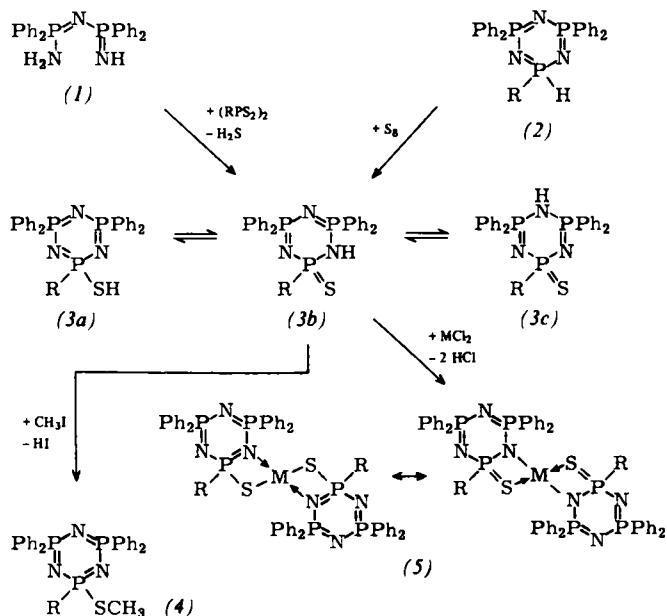
Von Alfred Schmidpeter, Klaus Blanck und Farid R. Ahmed<sup>[\*]</sup>

Professor Egon Wiberg zum 75. Geburtstag gewidmet

Cyclotri( $\lambda^5$ -phosphazan)dien-2-thione (3) sind durch Cyclierung<sup>[2]</sup> von Amino-di( $\lambda^5$ -phosphazanen) (1) mit Perthiosphonsäure-anhydriden und – wie hiermit berichtet wird – auch durch Schwefelung von Hydrido-cyclotri( $\lambda^5$ -phosphazanen) (2) zugänglich. Sie liegen in Lösung als Tautomer (3b) vor, ihre Methyllderivate (4) leiten sich jedoch vom anderen Tautomer (3a) ab<sup>[2]</sup>. Dies geht aus der Inäquivalenz bzw. aus der Äquivalenz von  $P^4$  und  $P^6$  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)métall(II)-Komplexen (5) um. Die  $^{31}P$ -NMR-Spektren von (5) (Tabelle 1) schließen sich denen von (3b) an und weisen insbesondere  $P^4$  und  $P^6$  wieder als nicht äquivalent aus. Sie zeigen damit, daß der Phosphazenring über  $N^1$  an das Metall-

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



Die Struktur von (5),  $R=CH_3$ ,  $M=Ni$  wurde röntgenographisch nach der Schweratommethode bestimmt<sup>[3]</sup> und zu  $R=0.041$  und  $R_w=0.040$  verfeinert: Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $a=11.142$ ,  $b=12.598$ ,  $c=9.620\text{ \AA}$ ;  $\alpha=110.82$ ,  $\beta=77.84$ ,

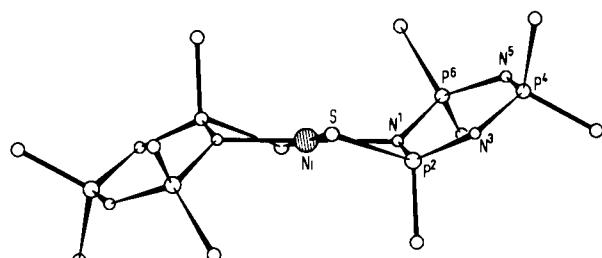


Abb. 1. Molekülstruktur des Bischelats (5),  $R=CH_3$ ,  $M=Ni$ . Von den acht Phenylgruppen sind nur die  $P$ -gebundenen Kohlenstoffatome wiedergegeben.

Tabelle 1. Eigenschaften und NMR-Daten [a] der 4,4,6,6-Tetraphenyl-cyclotri( $\lambda^5$ -phosphazan)dienethion-Derivate.

M	R = $CH_3$				R = $CH_3OC_6H_4$				R = $C_6H_5O$						
	Fp [°C]	$J_{PSCH}$ [Hz] Farbe	$\delta P^2$	$\delta P^4$	$\delta P^6$	Fp [°C]	$J_{PSCH}$ [Hz] Farbe	$\delta P^2$	$\delta P^4$	$\delta P^6$	Fp [°C]	$J_{PSCH}$ [Hz] Farbe	$\delta P^2$	$\delta P^4$	$\delta P^6$
(3)	216			49.5	13.5	19.2					227–228				
(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			
(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;  $\delta$ -Werte in ppm gegen  $H_3PO_4$  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 OR6 (Canada)

$\gamma=102.58^\circ$ ;  $Z=1$ ;  $d_{ber}=1.416$ ,  $d_{exp}=1.415\text{ g cm}^{-3}$ . Das Nickelatom bildet ein kristallographisches Inversionszentrum und ist streng planar jeweils vom Schwefel- und einem dazu geminalen Ringstickstoffatom der beiden Liganden umgeben. Die beiden Chelatringle sind entlang der  $N^1S$ -Diagonale um  $25.4^\circ$  gefaltet, symmetriegerichtet in entgegengesetzter Richtung.

Die Chelatbildung wird dadurch möglich, daß a) der *Ni*-koordinierte Phosphazensteinstoff nicht planar<sup>[4]</sup> und sehr ungleichmäßig (Winkel  $P^2N^1P^6$  123,0,  $P^6N^1Ni$  130,2,  $P^2N^1Ni$  95,4°; Winkelsumme 348,6°) umgeben ist, b) seine Bindungen im Ring ( $N^1—P^2$  1.649,  $N^1—P^6$  1.635 Å) länger sind als die übrigen PN-Bindungen (1.581–1.591 Å) und c) an  $P^2$  die Ligandenebene zur Cyclophosphazenebene nicht senkrecht ist (Diederwinkel 82,5°, während er sonst höchstens um 5° abweicht).

### Cyclotri(λ<sup>5</sup>-phosphazan)dien-2-thione (3)

Die Lösung von Hydrido-cyclotri( $\lambda^5$ -phosphazenen) (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(λ<sup>5</sup>-phosphazene) (4)*

1 mmol (3) löst sich bei mehrstündigem Rühren in 10 ml Methylchlorid und 3 ml  $\text{CH}_3\text{I}$  auf. Eindampfen der Lösung ergibt (4)-Hydroiodid als festen Rückstand, woraus (4) durch Umkristallisieren aus Acetonitril/Wasser (1 : 1) erhältlich ist (Ausbeute 82–88 %).

### Cyclotri( $\lambda^5$ -phosphazan)dienthionato-Komplexe (5)

Zur Lösung von je 2 mmol (3) und Natrium-methanolat in 10 ml Methanol gibt man 1 mmol  $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$  (gelöst in 5 ml Methanol) oder  $\text{PdCl}_2$  (heiß gelöst in 25 ml Acetonitril) oder  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PtCl}_2$  (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=CH<sub>3</sub>: 18033-98-2 / (2), R=CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: 59562-83-3 /  
 (2), R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O: 18033-97-1 / (3), R=CH<sub>3</sub>: 59562-84-4 /  
 (3), R=CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: 22779-75-5 / (3), R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O: 59562-85-5 /  
 (4), R=CH<sub>3</sub>: 59562-86-6 / (4), R=CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: 22779-79-9 /  
 (4), R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O: 59562-87-7 / (5), M=Ni, R=CH<sub>3</sub>: 59671-82-8 /  
 (5), M=Ni, R=CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: 59671-83-9 /  
 (5), M=Ni, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O: 59671-84-0 / (5), M=Pd, R=CH<sub>3</sub>: 59671-85-1 /  
 (5), M=Pd, R=CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: 59697-10-8 /  
 (5), M=Pt, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O: 59671-86-2 / (5), M=Pt, R=CH<sub>3</sub>: 59671-87-3 /  
 (5), M=Pt, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O: 59671-88-4 / CH<sub>3</sub>I: 74-88-4 /  
 S<sub>n</sub>: 10544-50-0 / <sup>31</sup>P: 7723-14-0.

- [1] 56. Mitteilung über Phosphazene. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 55. Mitteilung: A. Schmidpeter u. H. Eiletz, *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 Nictchelat-Metallkomplexen von Cyclophosphazenen: J. Trotter u. S. H. Whitlow, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 455; W. C. Marsh u. J. Trotter, *ibid.* **1971**, 1482.

# Solvolyse des Hexafluorophosphat-Ions und Struktur von [Tris( $\mu$ -difluorophosphato)-bis( $\eta$ -pentamethylcyclpentadienylrhodium)]hexafluorophosphat<sup>[\*\*]</sup>

Von Stephen J. Thompson, Pamela M. Bailey, Colin White  
und Peter M. Maitlis<sup>[\*]</sup>

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

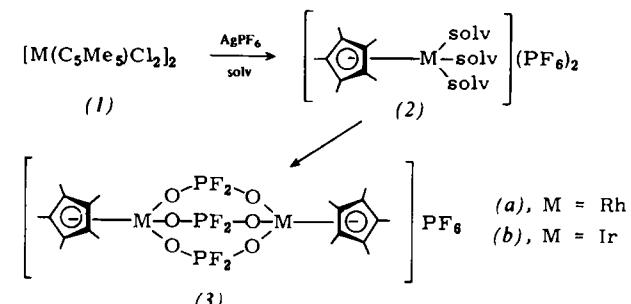
[\*] Dr. S. J. Thompson, Dr. P. M. Bailey, Dr. C. White und Prof. Dr. P. Maitlis  
Department of Chemistry, The University  
Sheffield S3 7HE (England)

[\*\*] 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  $\text{PF}_6^-$  und ähnlichen Gegenionen, die bisher als praktisch inert galten.

Die Solvens-Komplexe (2) bilden sich aus den Dichloro(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium- oder -iridium-Verbindungen<sup>[1]</sup> (1) durch Umsetzung mit  $\text{AgPF}_6$  in einem Solvens (solv). Solche mit solv = Acetonitril, Pyridin oder Dimethylsulfoxid lassen sich isolieren, andere mit solv = Aceton, Methanol oder Methylchlorid sind nur in Lösung haltbar. Die Solvens-Liganden können in diesen Komplexen leicht ausgetauscht werden, z. B. führt die Reaktion mit Arenen zu  $[\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{aren})]^{\pm 2}$ .

IR-spektroskopisch beobachtet man am Dimethylsulfoxid-Rhodium-Komplex *O*-Koordination, sowohl im Festkörper (Nujol-Suspension) als auch in Aceton-Lösung [ $\nu(\text{SO})$  953  $\text{cm}^{-1}$ ], der entsprechende Iridium-Komplex hingegen liegt im festen Zustand *O*- und *S*-gebunden [ $\nu(\text{SO})$  901, 1135  $\text{cm}^{-1}$ ; Nujol] und gelöst in Aceton sogar nur *S*-gebunden vor [ $\nu(\text{SO})$  1128  $\text{cm}^{-1}$ ]<sup>[2]</sup>. Dies deutet darauf hin, daß ( $\text{Rh}^{\text{III}}\text{C}_5\text{Me}_5$ ) ein „härteres“ Koordinationszentrum ist als ( $\text{Ir}^{\text{III}}\text{C}_5\text{Me}_5$ ).



Bei Versuchen, den Komplex (2a), solv = Me<sub>2</sub>CO, zu isolieren sowie beim Erwärmen (50°C/12 h) der Lösung in Aceton erhielten wir als Produkt einer Zersetzungreaktion den zweikernigen Komplex (3a) mit brückenbildenden PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-Liganden. (3a) ist auch durch direkte Synthese aus (2a) und HPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> darstellbar.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (rel. 85proz.  $\text{H}_2\text{PO}_4$  ext.) von (3a) zeigt für das Anion  $\text{PF}_6^-$  ein Septett- ( $\delta = -166.2$  ppm,  $J_{\text{PF}} = 708$  Hz) und für die Liganden  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$  ein Triplet-Signal ( $\delta = -33.1$  ppm,  $J_{\text{PF}} = 952$  Hz) im Verhältnis 1:3, das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (rel.  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  ext.) zwei Dubletts ( $\delta = -5.7$  bzw.  $+3.4$  ppm) im Verhältnis 1:1. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind die zehn Methylgruppen äquivalent (Singulett bei  $\delta = 1.65$  ppm).

Das Salz  $[C_{20}H_{30}F_6O_6P_3Rh_2]PF_6$ ,  $M_r = 924.14$ , kristallisiert monoklin mit  $a = 10.186(5)$ ,  $b = 37.68(2)$ ,  $c = 12.82(2) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 98.06(1)^\circ$ ;  $V = 4872 \text{ \AA}^3$ ;  $d_{ber} = 1.889$ ,  $d_{exp} = 1.83 \text{ g/cm}^3$ ;  $Z = 6$ ; Raumgruppe  $P2_1$ . Auf einem Stoe-STADI2-Diffraktometer wurden mit  $Mo_K\alpha$ -Strahlung im Bereich  $6.5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  4210 unabhängige Reflexe,  $I \geq 3\sigma(I)$ , 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  $PO_2F_2^-$ -Liganden zu unterscheiden, und die Formulierung von (3a) mit  $O,O'$ -Koordination beruht vor allem auf dem  $^{19}F$ -NMR-Spektrum [bis  $-90^\circ C$  nur Dublett ausgrund von  $^{31}P$ -Kopplung; keine Kopplung mit  $^{103}Rh$  (100 %,  $J = 1/2$ )].

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<sup>[3]</sup>, in alkalischer Lösung läuft diese Umwandlung sogar noch langsamer ab<sup>[4, 5]</sup>. Eine katalytische Beschleunigung der Reaktion durch Metall-