

suggerieren, daß Trithiocarbonat-Einheiten in planaren Radikalanionen als „Elektronenfallen“ wirken können^[8].

Tabelle 1. Thiathion-Radikalionen: Aufnahmetemperatur T des ESR-Spektrums, gemessene ($a_{H,\mu}$) und berechnete ($a_{H,\mu}^{INDO}$) Kopplungskonstanten für die Wasserstoffatome an den verschiedenen Zentren μ .

Verbindung	T [K]	μ	$a_{H,\mu}$ [mT]	$a_{H,\mu}^{INDO}$ [mT]
	210	①	0.158	0.187
		②	0.246	0.437
		③	0.514	0.837
		④	0.861	1.052
	250	①	0.726	0.837
		②	0.241	0.410
	200	①	0.950	1.054
		②	0.274	0.481
	200	①	0.056	0.043

Eingegangen am 13. Juli 1977 [Z 791]

CAS-Registry-Nummern:

Tabelle 1 (linke Spalte, von oben nach unten): 63609-38-1 / 63609-39-2 / 63588-75-0 / 63588-76-1.

- [1] 14. Mitteilung über Radikalionen und 23. Mitteilung über die elektronische Struktur von Schwefelverbindungen. – 13. bzw. 24. Mitteilung: H. Bock, W. Kain, Nachr. Chem. Tech. Lab. 25, 306 (1977) bzw. R. Bartetzko, R. Gleiter, Inorg. Chem., im Druck.
- [2] Diplomarbeit A. Tabatabai, Universität Frankfurt 1976; Dissertation G. Brähler, Universität Frankfurt 1977.
- [3] G. A. Russell, J. L. Gerlock, G. R. Underwood, J. Am. Chem. Soc. 94, 5209 (1972), berichten über $(F_3C)_2C=S^{\bullet-}$.
- [4] C.-P. Klages, J. Voß, Angew. Chem. 89, 744 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 10 (1977), gelang es erstmals, Dialkylthioketyle wie $[(CH_3)_3C]_2C=S^{\bullet-}$ zu erzeugen. Wir danken Herrn Voß für persönliche Vorausmitteilung.
- [5] K. Wittel, A. Haas, H. Bock, Chem. Ber. 105, 3865 (1972).
- [6] A. Semkow, unveröffentlicht. Die INDO-Parameter stammen von P. E. Stevenson, D. L. Burkey, J. Am. Chem. Soc. 96, 3061 (1974). Vgl. hierzu auch A. Ohno, K. Nakamura, M. Uohama, S. Oka, T. Yamabe, S. Nagata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 3718 (1975).
- [7] Die Regressionsgerade $a_H^{INDO} = 1.09 a_H^{exp} + 0.10$ hat eine Standardabweichung von 0.108 mT [2].
- [8] H. Bock, G. Brähler, D. Dauplaise, R. Gleiter, J. Meinwald, unveröffentlicht.

$[\eta^5-C_5H_5Mo(CO)_3HgMo]_4$, ein Metallcluster mit Cubanstruktur

Von Josef Deutscher, Suheil Fadel und Manfred L. Ziegler^[*]

Bei der Darstellung von $C_5H_5Mo(CO)_3C_4H_7$ nach einer Literaturvorschrift^[1] aus dem Dimer $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$, 2-Butenylchlorid und Natriumamalgam kann unter geeigneten Bedingungen ein bisher nicht bekanntes Nebenprodukt isoliert werden: Tetrakis(tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienydimolybdänquecksilber), $[C_5H_5Mo(CO)_3HgMo]_4$ (1), unseres Wissens der erste Metallcluster mit Cubanstruktur, bei dem das Cubangerüst nur aus Metallatomen (Mo, Hg) aufgebaut ist.

[*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. J. Deutscher, Dipl.-Chem. S. Fadel
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Die neuartige Verbindung (1) wurde durch Elementaranalyse, 1H -NMR- und IR-Spektren sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. (1) zeigt im Bereich der CO-Valenzschwingungen drei Banden [CH_2Cl_2 : 2020 (vs), 1943 (sh), 1930 (vs) cm^{-1}]. Im 1H -NMR-Spektrum tritt nur ein Signal bei $\delta = 5.5$ auf, das den Cyclopentadienylringen zugeordnet werden muß. Die Kristallstrukturanalyse^[2] ergab die in Abbildung 1 gezeigte Struktur des Moleküls. In dem leicht deformierten Würfelskelett sind die Ecken abwechselnd mit Molybdän- und Quecksilberatomen besetzt, an jedem der vier Hg-Atome befindet sich noch eine $Mo(C_5H_5)(CO)_3$ -Gruppe.

Ungewöhnlich koordiniert ist das den Cluster aufbauende Molybdän, das lediglich drei Bindungen zu den Quecksilberatomen bildet. Ein Hydridligand am Molybdän kann aufgrund des 1H -NMR-Spektrums ausgeschlossen werden. Das Molybdän der $Mo(C_5H_5)(CO)_3$ -Gruppe befolgt die 18-Elektronenregel. Der Cyclopentadienylring ist statistisch angeordnet; da er weder von den Symmetrieverhältnissen noch von der Struktur her Beschränkungen unterliegt, erscheint freie Drehbarkeit möglich.

Zur Beschreibung des Clusters geeignet ist auch die Annahme, daß zwei jeweils nur aus Quecksilber- oder Molybdänatomen aufgebaute Tetraeder mit identischem Schwerpunkt um 90° gegeneinander verdreht sind.

Während bei den bekannten Cubanen sowie Dicubanen am Aufbau des Würfels neben Metallen immer noch Nichtmetalle beteiligt sind (z. B. $[CH_3HgOSi(CH_3)_3]_4$ ^[3] bzw. $Zn_7O_8(CH_3)_{14}$ ^[4]), besteht das Cubangerüst von (1) nur aus Quecksilber und Molybdän.

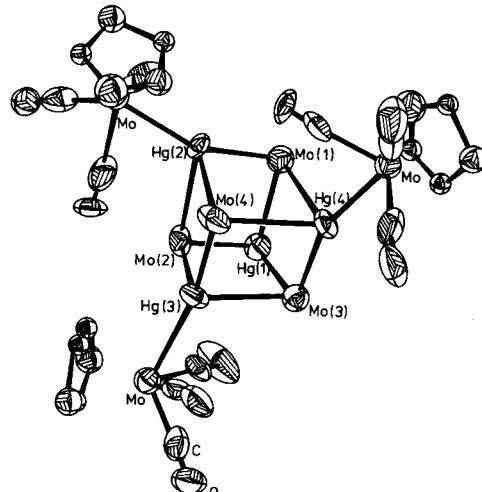


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Cubans (1); die $Mo(CO)_3(C_5H_5)$ -Gruppe an Hg(1) wurde der besseren Übersicht halber weggelassen. Von den statistisch verteilten Cyclopentadienylringen ist nur eine Lage angegeben. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50 %.

Bindungslängen [pm]	Winkel [°]
Hg(3)—Mo	269.2(3)
Hg(1)—Mo(1)	319.2(3)
Hg(1)—Mo(2)	316.2(3)
Hg(1)—Mo(3)	255.9(3)
Mo(1)—Hg(1)—Mo(3)	90.83(9)
Mo(1)—Hg(1)—Mo(2)	80.84(8)
Mo(1)—Hg(1)—Mo	103.62(9)
Mo(2)—Hg(1)—Mo(3)	86.00(9)
Hg(2)—Mo(1)—Hg(4)	93.8 (1)
Hg(2)—Mo(1)—Hg(1)	99.9 (1)
Hg(1)—Mo(1)—Hg(4)	88.18(8)

Arbeitsvorschrift

5 g ($\approx 10 \text{ mmol}$) $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$, in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst, werden in einen Dreihalskolben mit Ablaß zu Natriumamalgam [15 ml ($\approx 1 \text{ mol}$) Hg und 0.6 g (25 mmol) Na] gegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das nicht umgesetzte Natriumamalgam wird entfernt, und man tropft zur Lösung 17 g (0.2 mol) 2-Butenylchlorid und röhrt weitere 24 h. Die Farbe der Lösung schlägt dabei von gelbgrün nach

rotbraun um. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird die braune Schmiede in 200 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, auf 50 ml im Rotationsverdampfer eingeengt und auf einer Säule chromatographisch getrennt (Kieselgel 0.05–0.2, 5×100 cm, Elutionsmittel CH_2Cl_2). Es werden eine gelbe, eine orange ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_4\text{H}_7$) und eine rote Zone ($[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$) beobachtet. Aus der Lösung der ersten gelben Zone läßt sich ein gelber kristalliner Festkörper isolieren, der aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{Cl}$ (1:3) umkristallisiert wird. Ausbeute 10% (1), $\text{Fp}=200^\circ\text{C}$ (Zers.). – Alle Operationen wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt.

Eingegangen am 14. Juli 1977 [Z 792]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63848-12-4 / $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$: 12091-64-4.

[1] J. J. Eisch, R. B. King, Inorg. Chem. 2, 1031 (1963).

[2] Gelbe Kristalle (aus CH_2Cl_2), azentrische tetragonale Raumgruppe D_{4d}^2 , $P42_1c$, $a = b = 1209.5 \pm 0.3$, $c = 1565.9 \pm 0.8$ pm, $Z = 8$, $d_{\text{ber.}} = 3.153$ g/cm³. Es wurden 1172 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens-AED) gemessen und in üblicher Weise korrigiert; $R = 5.0\%$.

[3] H. Schmidbaur, M. Bergfeld, F. Schindler, Z. Anorg. Allg. Chem. 363, 73 (1968).

[4] M. L. Ziegler, J. Weiß, Angew. Chem. 82, 931 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 905 (1970).

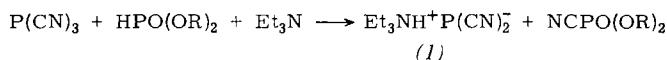
Dicyanophosphid

Von Alfred Schmidpeter und Franz Zwaschka^[*]

Nach dem „Cyanverschiebungssatz“^[1] sollten die im Periodensystem den Halogenen um n Stellen vorausgehenden Elemente E durch Aufnahme von n Cyangruppen die Pseudo-halogene $\text{E}(\text{CN})_n$ bilden. In der ersten Achterperiode ist dieser Satz bis $n=3$ unter anderem durch die Bildung der Pseudo-halogenid-Ionen $\text{E}(\text{CN})_n^-$ erfüllt, in der zweiten bricht ihre Reihe bisher schon mit $n=1$ ab.

$n =$	3	2	1	0
$\text{C}(\text{CN})_3$	$\text{N}(\text{CN})_2$	OCN	F	
$[\text{P}(\text{CN})_2]$	$[\text{SCN}]$	Cl		

Das die Reihe fortsetzende Dicyanophosphid-Ion konnte nun durch Umsetzung von Phosphortricyanid mit Dialkylphosphiten ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) dargestellt werden:

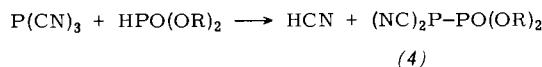


Allerdings ist weder das Triethylammonium- (1) noch das Natriumsalz (2) in Lösung haltbar. Dagegen ist das Salz des Kronenether-Natrium-Komplexes (3) als solches und in Lösung beständig.

Die von uns gefundene Reaktion läßt das Phosphortricyanid als eine Interpseudo-halogenoverbindung $\text{NC}-\text{P}(\text{CN})_2$ erscheinen, und zwar mit „positivem Cyan“, das vom Dialkylphosphit-Anion (und von Trialkylphosphit, siehe unten) nucleophil übernommen wird. Im Sinne umgekehrter Polarität reagiert Phosphortricyanid hingegen mit Dialkylphosphit in Abwesenheit einer Base:

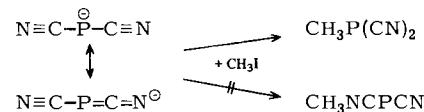
[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. F. Zwaschka

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

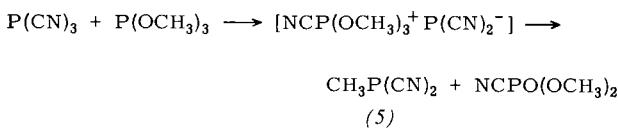


Das dabei gebildete (Dialkylphosphoryl)phosphordicyanid (4) [$\delta^{31}\text{P}=14$ (zu tiefem Feld, $\text{PO}(\text{OEt})_2$, d) und -121 (zu hohem Feld, $\text{P}(\text{CN})_2$, d); $J_{\text{PP}}=88$ Hz] kommt nicht als Zwischenstufe der oben formulierten Reaktionen in Betracht, da es von nachträglich zugesetztem CN^- nicht zu $\text{P}(\text{CN})_2^-$ und $\text{NCPO}(\text{OR})_2$ gespalten wird.

Das Dicyanophosphid-Ion ($\delta^{31}\text{P}=-193$) ist wie das isoelektronische Molekül $\text{S}(\text{CN})_2$ ^[2] gewinkelt, läßt aber eine Ladungsübernahme durch die Cyangruppen an der gegenüber $\text{P}(\text{CN})_3$ ^[3] sowie $\text{CH}_3\text{P}(\text{CN})_2$ ^[4] erniedrigten CN- und erhöhten PC-Schwingungsfrequenz erkennen ($\nu_{\text{as}}\text{PC}=616$, $\nu_s\text{PC}=630$, $\nu_{\text{as}}\text{CN}=2097$, $\nu_s\text{CN}=2120$ cm⁻¹).



Es könnte in diesem Sinne an sich ambivalent reagieren; die Nucleophilie am $\sigma^2\text{-P}$ überwiegt die am $\sigma^1\text{-N-Atom}$ aber bei weitem, so daß das Anion mit Methyliodid ausschließlich zu Methylphosphordicyanid (5) reagiert (entsprechend der S-Methylierung des Thiocyanat-Ions). Die gleiche Verbindung entsteht auch direkt aus Phosphortricyanid und Trimethylphosphit durch einen von einer Michaelis-Arbusov-Umlagerung begleiteten CN/CH_3 -Austausch:



[18]Krone-6-Natriumdicyanophosphid (3)

3.0 g $\text{NaPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und 5.0 g [18]Krone-6 in 40 ml Tetrahydrofuran und 2.1 g $\text{P}(\text{CN})_3$ in 20 ml Tetrahydrofuran werden bei Raumtemperatur vereinigt und auf -20°C gekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle werden unter Feuchtigkeitsauschluß auf einer gekühlten Fritte gesammelt: 3.8 g (53%).

Methylphosphordicyanid (5)

3.0 g $\text{P}(\text{CN})_3$ und 3.4 g $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ in 30 ml CCl_4 werden kurz auf 40°C erwärmt, bis die Reaktion einsetzt und sich die Suspension zu klären beginnt. Nach 30 min zieht man das Lösungsmittel weitgehend ab, kühlte das verbleibende Öl und trennt die Kristalle von (5) ab. $\text{Fp}=70$ bis 72°C (aus CCl_4), $\delta^{31}\text{P}=-82$, vgl. ^[4]; ca. 50%. Als Filtrat verbleibt $\text{NCPO}(\text{OCH}_3)_2$ ^[5], $\delta^{31}\text{P}=-18$; es ist durch das restliche $\text{CH}_3\text{P}(\text{CN})_2$ verunreinigt, das sich auch durch Vakuumdestillation nicht vollständig abtrennen läßt.

Eingegangen am 15. Juli 1977 [Z 793]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63731-06-6 / (2): 63765-56-0 / (3): 63731-77-1 / (4), R = Et: 63731-05-5 / (5): 27388-03-0 / $\text{P}(\text{CN})_3$: 1116-01-4 / $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$: 20502-88-9.

[1] L. Birckenbach, K. Huttner, Z. Anorg. Allg. Chem. 190, 1 (1930), in Anlehnung an den „Hydridverschiebungssatz“ nach H. G. Grimm, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 31, 474 (1925).

[2] L. Pierce, R. Nelson, C. Thomas, J. Chem. Phys. 43, 3423 (1965).

[3] J. Goubeau, H. Haebel, H. Ulmer, Z. Anorg. Allg. Chem. 311, 110 (1961).

[4] L. Maier, Helv. Chim. Acta 46, 2667 (1963).

[5] Houben/Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. XII/2. Thieme, Stuttgart 1964, S. 298.