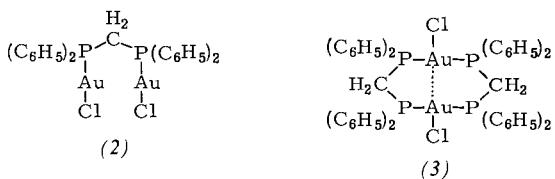


Abb. 1. Struktur des Komplexes (1) im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]:

Ag1—Ag2	336.2(3)	Ag1—Br1	294.2(4)
Ag2—Ag3	319.2(3)	Ag1—Br2	278.4(4)
Ag1—Ag3	335.6(3)	Ag2—Br1	280.8(4)
Ag—P	242(1) bis 247(1)	Ag2—Br2	283.8(4)
		Ag3—Br1	284.6(4)
		Ag3—Br2	279.0(4)
Ag1—Ag2—Ag3	61.5(1)	Ag1—Br1—Ag2	71.5(1)
Ag1—Ag3—Ag2	61.7(1)	Ag2—Br1—Ag3	68.7(1)
Ag2—Ag1—Ag3	56.7(1)	Ag1—Br1—Ag3	70.9(1)
		Ag1—Br2—Ag2	73.5(1)
		Ag2—Br2—Ag3	69.1(1)
		Ag1—Br2—Ag3	70.9(1)

das dritte Bromatom als isoliertes  $\text{Br}^\ominus$ -Ion ohne direkte Kontakte zu beschreiben ist. Die Struktur enthält insgesamt sechs  $\text{BrAg}_2\text{P}_2\text{C}$ -Sechsringe, die in Sessel- oder Wannenkonformation über das  $\text{Ag}_3\text{Br}_2$ -Gerüst „kondensiert“ sind. Die Metall-Metall-Abstände sind mit 319–336 pm eben noch als nichtbindend anzusehen.



Der Au—Au-Abstand im Goldkomplex (2)<sup>[1]</sup> beträgt zum Vergleich 335.1(2) pm, die zahlreichen analogen Kupferverbindungen<sup>[5]</sup> zeigen Cu—Cu-Abstände von 2.546 bis 3.281 pm; das cyclische 1 : 1-Derivat (3) weist mit 296.2(1) pm den kürzesten Au—Au-Kontakt auf<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 23. November 1977 [Z 885 a]

CAS-Registry-Nummern:  
(1): 65276-04-2.

- [1] H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. Wagner, O. Orama, G. Huttner, Chem. Ber. 110, 1748 (1977).
- [2] H. Schmidbaur, K. C. Dash, J. Am. Chem. Soc. 95, 4855 (1973); und unveröffentlichte Befunde.
- [3] H. Schmidbaur, R. Franke, Inorg. Chim. Acta 13, 84 (1975); H. Schmidbaur, J. R. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank, G. Huttner, Chem. Ber. 110, 2236 (1977).
- [4] H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. E. Wagner, D. F. van de Vondel, G. P. van der Kelen, Chem. Ber. 110, 2758 (1977); vgl. auch zit. Lit.
- [5] G. Nardin, L. Randaccio, E. Zangrandino, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 2566; zit. Lit.

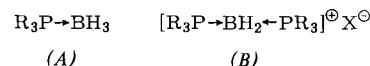
[6] 2978 Strukturfaktoren ( $I \geq 3.1 \sigma$ , Syntex P2<sub>1</sub>/XTL,  $\omega$ -Scan,  $2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ,  $\lambda = 71.069$  pm),  $R_1 = 0.068$ ; orthorhombisch, Raumgruppe Pna<sub>2</sub>1,  $Z = 4$ ,  $a = 1909.8(1)$ ,  $b = 2146.8(2)$ ,  $c = 1858.1(2)$  pm,  $V = 7618 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>.

[7] H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, A. Frank, G. Huttner, Chem. Ber. 110, 2751 (1977).

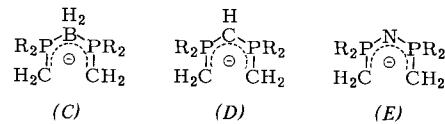
## Das Boratobis(dimethylphosphoniomethylid)-Anion, ein neuartiges Ligandsystem für metallorganische Verbindungen

Von Hubert Schmidbaur, Gerhard Müller, Ulrich Schubert und Olli Orama<sup>[1]</sup>

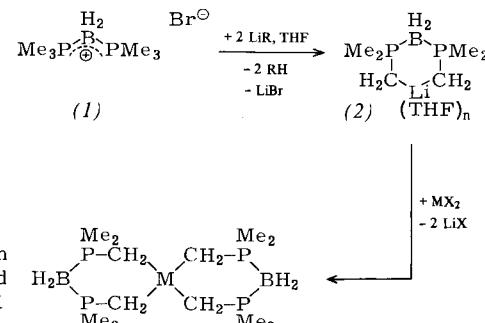
Phosphan-borane (A) sind ungeachtet ihrer besonderen Eigenschaften bisher kaum untersucht worden<sup>[1]</sup>. Besonders ungewöhnlich erscheint die thermische und chemische Resistenz der Boratobis(trialkylphosphonium)-Salze (B), die unzersetzt wasserlöslich und sogar gegen Mineralsäuren sowie Laugen beständig sind<sup>[2]</sup>.



Es gelang uns jetzt, die Alkylgruppen dieser kationischen Spezies so zu funktionalisieren, daß die korrespondierenden Ylid-Anionen (C) als neuartige Liganden in Organometallverbindungen eingebaut werden können. Die Produkte schließen sich eng an die isoelektronischen Methanido- und Nitridobis-(dialkylphosphoniomethylid)-Derivate [(D) bzw. (E)]<sup>[3]</sup> an.



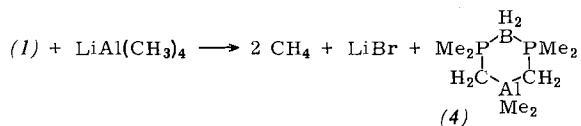
Das nach einem neuen Eintopsverfahren<sup>[4]</sup> leicht zugängliche Boratobis(trimethylphosphonium)-bromid (1) reagiert in Tetrahydrofuran bei  $-25^\circ\text{C}$  mit zwei Äquivalenten *tert*- oder *n*-Butyllithium rasch unter Alkanentwicklung zum Lithiumkomplex des Ylid-Anions (2), der NMR-spektroskopisch in Lösung nachweisbar ist. Weitere Umsetzung mit Metallhalogeniden führt in guten Ausbeuten zu den Chelatkomplexen (3).



Solche Metall-boratobis(dimethylphosphoniomethylide) (3) werden auch durch direkte Umsetzung von (1) mit Metallhydriden oder -alkylderivaten erhalten, z. B. nach

[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. G. Müller, Dr. U. Schubert, Dr. O. Orama [\*]  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat.



Zusammensetzung und Struktur der Komplexe wurden durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektren sowie eine Röntgen-Strukturanalyse an (3c)<sup>[5]</sup> gesichert (vgl. Abb. 1). Sowohl <sup>1</sup>H- als auch <sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren zeigen die Äquivalenz aller in den Molekülen enthaltenen  $\text{Me}_2\text{PCH}_2$ -Gruppen und damit die symmetrische Bindung der Liganden an das Metall. <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>111</sup>, <sup>113</sup>Cd-Satelliten bestätigen z. B. für (3b) die starken M-CH<sub>2</sub>-Wechselwirkungen. Die gegenüber (1) nur wenig veränderten BH<sub>2</sub>-Schwingungen (IR) und BH-/BP-Kopplungen (NMR) deuten an, daß sich die Geometrie des CPBPC-Gerüsts bei der Komplexbildung nur wenig ändert, so daß für die Produkte weitgehend spannungsfreie Sechsringe, vermutlich in Sesselkonformation, anzunehmen sind.

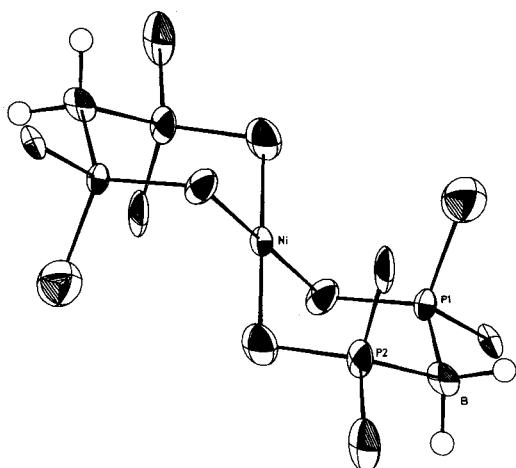


Abb. 1. Struktur des Nickelkomplexes (3c) im Kristall (die H-Atome der Methyl- und Methylengruppen sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet). Gemittelte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]:

Ni—C	199.4(9)
P—B	190 (1)
P—C (CH <sub>2</sub> )	174.8(8)
P—C (CH <sub>3</sub> )	181 (1)
C—Ni—C	90.0(3)
P—B—P	110.3(5)
B—P—C (CH <sub>2</sub> )	112.3(4)
B—P—C (CH <sub>3</sub> )	108.9(4)

Die Eigenschaften der neuen metallorganischen Verbindungen (3) und (4) sind denen der analogen Derivate von (D) und (E) ähnlich. Erstere sind jedoch thermisch weniger stabil, wenn sie leicht reduzierbare Metalle enthalten [z. B. (3b) und (3c), nicht aber (4)]. Hierin zeigt sich die noch vorhandene reduzierende Wirkung der Boranfunktion.

#### Arbeitsvorschrift

Zu 2.45 g (10 mmol) (1), suspendiert in 50 ml Tetrahydrofuran, tropft man bei  $-25^\circ\text{C}$  unter Rühren 20 mmol Butyllithium in Pentan oder Hexan. Nach 30 min werden 5 mmol Metallhalogenid (X=Cl, Br) zugegeben. Bei  $20^\circ\text{C}$  wird 12 h weitergeführt, dann das Solvens abgezogen, der Rückstand in Benzol aufgenommen, filtriert und aus Pentan/Toluol kristallisiert. (3a) und (3b) sind auch sublimierbar. Aus 0.68 g ZnCl<sub>2</sub> erhält man so 2.7 g (69%) (3a) [Fp=77°C], aus 0.92 g CdCl<sub>2</sub> 2.84 g (65%) (3b) [Fp=94°C] und aus 1.41 g (Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub> 3.0 g (78%) (3c) [Fp=90°C]

(Zers.). — Spektroskopische Daten am Beispiel von C<sub>12</sub>H<sub>36</sub>B<sub>2</sub>CdP<sub>4</sub> (3b): IR (Nujol): vBH<sub>2</sub> 2390 und 2350 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, TMS):  $\delta$ CH<sub>3</sub>=1.29, „d“, 6H, J(HCP)=9.75 Hz;  $\delta$ CH<sub>2</sub>=0.05, „d“, 2H, J(HCP)=13.5, J(HCCd)=33.8 Hz<sup>[6]</sup>. <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O):  $\delta$ =-31.8, J(PB)=J(BH)=92 Hz<sup>[7]</sup>. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS):  $\delta$ CH<sub>3</sub>=20.1, AXX', J(PC)=43.9 Hz;  $\delta$ CH<sub>2</sub>=1.18, breites Signal mit Satelliten, J(CCd)=280.8 Hz. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):  $\delta$ =-2.34, q, J(PB)=100.7 Hz.

2.1 g (8.6 mmol) (1) werden mit 0.8 g (8.5 mmol) LiAlMe<sub>4</sub> vermischt und bei einem Druck von  $10^{-1}$  Torr vorsichtig erwärmt. Unter Gasentwicklung läßt sich bei  $115^\circ\text{C}$  eine farblose Flüssigkeit abdestillieren, die rasch kristallisiert. Fp=70—71°C; Zers. >200°C. C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>BAIP<sub>2</sub> (4): IR (Nujol): vBH<sub>2</sub> 2410 und 2360 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, TMS):  $\delta$ CH<sub>3</sub>=1.35, „d“, 6H, J(HCP)=10.5 Hz;  $\delta$ CH<sub>2</sub>=0.31, „d“, 2H, J(HCP)=18.0 Hz;  $\delta$ (AlCH<sub>3</sub>)=-0.29, s, 3H. <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O):  $\delta$ =-32.5, J(PB)=J(BH)=97.5 Hz<sup>[7]</sup>. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS):  $\delta$ CH<sub>3</sub>=72.5, AXX', J(PC)=21.3 Hz;  $\delta$ CH<sub>2</sub>=67.7, s (br). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):  $\delta$ =-4.65, q, J(PB)=94.6 Hz.

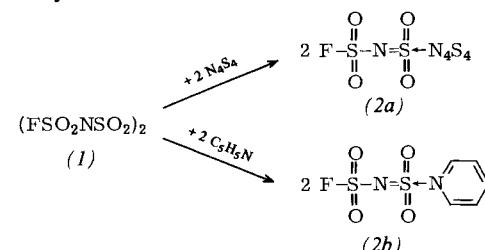
Ein eingegangen am 23. November,  
ergänzt am 13. Dezember 1977 [Z 885b]

- [1] G. W. Parshall in E. L. Muettterties: The Chemistry of Boron and Its Compounds, Kap. 9. Wiley, New York 1967.
- [2] S. G. Shore, G. E. Ryschkewitsch in E. L. Muettterties: Boron Hydride Chemistry. Academic Press, New York 1975, Kap. 3, 6.
- [3] H. Schmidbaur, O. Gasser, Angew. Chem. 88, 542 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 502 (1976); H. Schmidbaur, H.-J. Füller, ibid. 88, 541 (1976) bzw. 15, 501 (1976).
- [4] G. Müller, Diplomarbeit, Technische Universität München 1977.
- [5] 1227 Strukturfaktoren ( $I \geq 3.3 \sigma$ , Syntex P2<sub>1</sub>/XTL,  $\omega$ -Scan,  $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ ,  $\lambda=71.069 \text{ pm}$ ,  $R_1=0.05$ ; monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $Z=2$ ,  $a=629.5(1)$ ,  $b=2036.7(2)$ ,  $c=960.5(2) \text{ pm}$ ,  $\beta=119.21(8)^\circ$ ,  $V=1075 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ).
- [6] A<sub>6</sub>XX'A<sub>6</sub>- bzw. A<sub>2</sub>XX'A<sub>2</sub>-Aufspaltung.
- [7] Vgl. N. E. Miller, E. L. Muettterties, J. Am. Chem. Soc. 86, 1033 (1964). Wir danken Dr. B. Wrackmayer und L. Waldmann, Universität München, für diese Spektren.

#### N-Fluorsulfonyl-sulfimid (-schwefelimiddioxid)[\*\*]

Von Herbert W. Roesky und Minoru Aramaki<sup>[\*]</sup>

N-Fluorsulfonylsulfimid konnte bisher nur als cyclisches Dimer (1) isoliert werden<sup>[1]</sup>. Organische Derivate des Sulfimids wurden als Zwischenprodukte bei der Dehydrohalogenierung der entsprechenden Sulfamoylchloride postuliert<sup>[2]</sup>. Wir haben jetzt gefunden, daß 1:1-Addukte von N-Fluorsulfonylsulfimid leicht durch Umsetzung von (1) mit Tetraschwefeltetranitrid oder Pyridin erhältlich sind.



Die Lewis-Basen stabilisieren das monomere N-Fluorsulfonylsulfimid. Die Addukte (2) sind interessante Beispiele zum

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, M. Aramaki [+] Anorganisch-chemisches Institut I der Universität Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[+] Ständige Adresse: Central Glass Co., Ltd., Tokio (Japan).

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG unterstützt.