

Inorg. Nucl. Chem. 15, 99 (1960); A. H. Cowley, H. H. Sisler, G. E. Ryschke-witsch, J. Am. Chem. Soc. 82, 501 (1960).

[3] A. G. Massey, D. S. Urch, Proc. Chem. Soc. (London) 1964, 284.

[4] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, Angew. Chem. 92, 63 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 1 (1980).

[5] 9-BBN = 9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl.

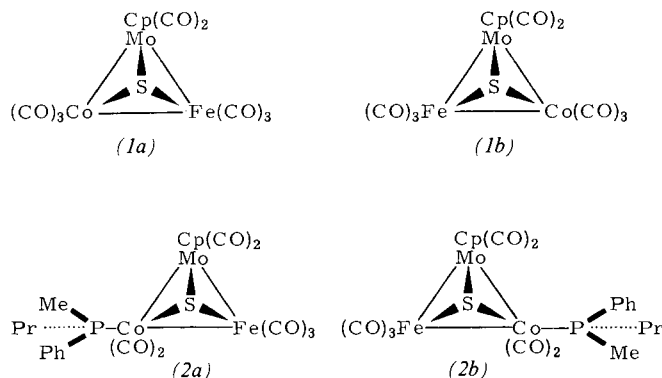
[6] J. L. Hubbard, G. W. Kramer, J. Organomet. Chem. 156, 81 (1978), beobachteten bei der Umsetzung von H-9-BBN mit Alkylolithiumverbindungen ebenfalls asymmetrische Spaltung der Hydridbrücken.

Der erste optisch aktive Cluster: Enantiomerentrennung und absolute Konfiguration von SFeCoMoCp(CO)_8 [**]

Von Felix Richter und Heinrich Vahrenkamp [**]

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Chirale Moleküle vom Tetraeder-Typ mit vier verschiedenen Eckatomen sind erst seit kurzem bekannt. Nach der Synthese derartiger gebauter Übergangsmetall-Cluster^[1] ist uns nun am Beispiel von (1) auch die Zerlegung in die reinen Enantiomere (1a) und (1b) gelungen.



Zur Antipodentrennung wurde (1) mit dem optisch aktiven Phosphan (R)-PMePrPh^[2] substituiert. Die entstehenden Diastereomere (2a) und (2b) ließen sich durch Kristallisation trennen. Anschließend wurde das Phosphan unter CO-Druck mit Methyljodid als Phosphoniumsalz abgefangen, wobei reines (1a) bzw. (1b) zurückblieben.

Die IR-Spektren von (2a) und (2b) im CO-Valenzschwingungsbereich^[3] sind nicht zu unterscheiden. Auch die ¹H-NMR-Signale des Phosphanliganden sind in Benzol für beide Diastereomere gleich, während das Signal des Cyclopentadienylliganden für (2a) bei $\delta=4.72$ und für (2b) bei $\delta=4.71$ erscheint. Die molaren Drehwerte $[\Phi]_D$ betragen für (2a) $-14700 \pm 400^\circ$ und für (2b) $+10050 \pm 300^\circ$. Die optischen Daten von (1a) zeigt Abbildung 1.

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration von (1a) und (1b) gelang über die Kristallstrukturanalyse von (2b)^[4]. Über die bekannte Konfiguration des Phosphans war diejenige des Clusters festzulegen. Die Strukturparameter von (2b)^[5] dürften auch für die Cluster (1) und (2a) gelten.

Die optische Reinheit der Enantiomere von (1) beträgt wie die des verwendeten Phosphans etwa 98–100%. Dies ergab sich nach erneuter Umsetzung des isolierten (1a) mit dem (R)-Phosphan aus dem NMR-Spektrum des Produktgemis-

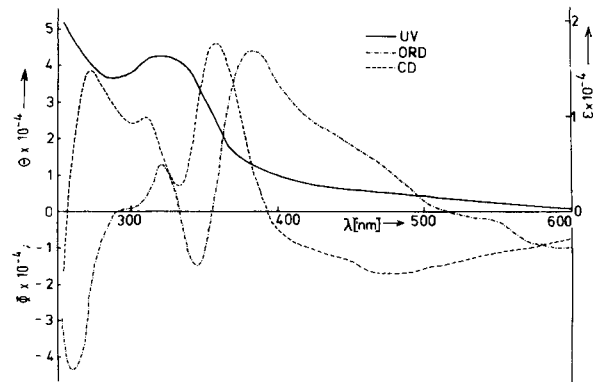


Abb. 1. UV-, ORD- und CD-Spektren von optisch reinem (1a).

ches, welches fast ausschließlich (2a) enthält. Damit war auch bewiesen, daß bei der Phosphanabspaltung aus (2) keine Inversion oder partielle Racemisierung eintritt.

Die relativ einfache Synthese und Enantiomerentrennung sowie die thermische und konfigurative Stabilität des Clusters (1) bis ca. 100 °C prädestinieren ihn für eine Vielzahl von Reaktionen. Die leichte Zugänglichkeit der Metallatome infolge der hohen Zahl substituierbarer CO-Liganden läßt uns dabei insbesondere auf optische Induktion bei Katalysen und anorganischen Aufbaureaktionen hoffen.

Arbeitsvorschrift

(2a) und (2b) lassen sich wie üblich^[6] aus (1)^[1] und (R)-PMePrPh^[2] erhalten. Zweimaliges Umkristallisieren aus *n*-Hexan ergibt das schwerer lösliche (2b) (Fp = 133 °C) in etwa 40% und das leichter lösliche (2a) (Fp = 119 °C) in etwa 65% Ausbeute. Zur Abspaltung des Phosphans werden je 120 mg (0.18 mmol) der reinen Diastereomere (2a) bzw. (2b) in 30 ml Cyclohexan mit 5 ml Methyljodid eine Woche unter 60 atm CO gerührt. Nach Filtration wird mit Pentan/Benzol (2:1) über eine 1.5 cm × 20 cm-Silicagelsäule chromatographiert. Die erste, rote Fraktion ergibt nach Umkristallisation aus *n*-Hexan 65–75 mg (durchschnittlich 73%) (1a) bzw. (1b) vom Fp = 105 °C.

Eingegangen am 3. Juli 1979 [Z 372]

[1] F. Richter, H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 90, 916 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 864 (1978).

[2] K. Naumann, G. Zon, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. 91, 7012 (1969).

[3] In Cyclohexan 2052 vs, 1999 vs, 1979 sh, 1967 s, 1957 sh, 1944 sh, 1890 cm⁻¹ w.

[4] Orthorhombisch, P2₁2₁2₁, Z = 4, *a* = 1290.7(8), *b* = 1381.8(1), *c* = 1426.3(3) pm, 2048 Reflexe, R = 0.039.

[5] Wichtigste Bindungslängen: Mo—Co 275.0(2), Mo—Fe 279.3(2), Fe—Co 256.8(2), Mo—S 236.3(3), Co—S 217.0(3), Fe—S 218.2(3), Co—P 224.0(3) pm.

[6] S. Aime, L. Milone, R. Rossetti, P. L. Stanghellini, Inorg. Chim. Acta 25, 103 (1977).

Synthese und Reaktionen von Diorganophosphinit-Komplexen des Golds

Von Hubert Schmidbaur und Aref A. M. Aly [**]

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Komplexbildende Eigenschaften der Diorganophosphinit-Ionen $[\text{R}_2(\text{O})\text{P}]^-$ und Reaktionen dieser Spezies in Komplexen sind kaum untersucht worden, obwohl die vorzügliche Donorwirkung des Phosphoratoms durch das Sauerstoffatom nur wenig beeinträchtigt ist^[1]. Allerdings wird häufig

[**] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. F. Richter
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. Wir danken Prof. Ullrich, Biochemisches Institut der Universität Freiburg, für die optischen Messungen.

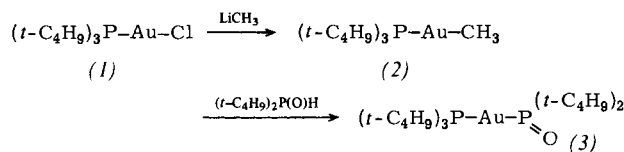
[**] Prof. Dr. H. Schmidbaur, A. A. M. Aly (M. A.)

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

neben dem P-Atom auch das O-Atom koordiniert, wodurch Brücken entstehen^[2]. So bilden Gold(I)-dialkylphosphinit Trimere $[R_2(O)PAu]_3$ mit neungliedrigem Ring^[3].

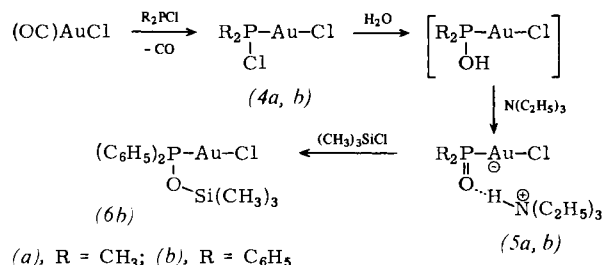
Wir fanden nun weitere spezifische Reaktionen der Diorganophosphinit-Gruppe in Gold-Komplexen.

Durch Methylierung des (Phosphan)gold(I)-chlorids (1)^[4] zu (2) und dessen Umsetzung mit $(t-C_4H_9)_2P(O)H$ durch mehrstündiges Rückflußkochen in Benzol kann das (Phosphan)gold(I)-phosphinit (3) leicht in hohen Ausbeuten erhalten werden.



(3) bildet luft- und feuchtigkeitsstabile farblose Kristalle, die sich beim Schmelzpunkt ($F_p = 356^\circ C$) nach dem differentialkalorimetrischen Diagramm nicht zersetzen. Das lineare $PAuP$ -Strukturelement führt im ^{31}P -NMR-Spektrum zu einer starken Kopplung $^2J(PP) = 308$ Hz ($\delta(PC_3) = 93.3$, $\delta(PO) = 124.1$, AX, in C_6D_6). Im IR-Spektrum zeigt $\nu(P=O) = 1090$ cm^{-1} eine koordinativ nicht beanspruchte PO-Funktion an. An der Vorstufe (2) wurde im ^{13}C -NMR-Spektrum erstmals die Kopplung $^2J(PAuC) = 89$ Hz beobachtet ($\delta(PC_3) = 93.5$ in C_6D_6).

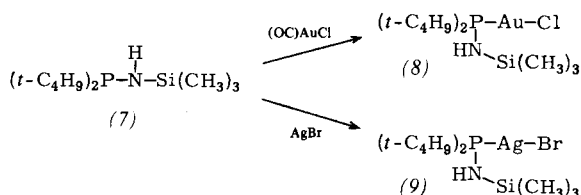
Einen Zugang zu anionischen Phosphinit-Komplexen (5) eröffnet die Hydrolyse von (Diorganohalogenphosphan)gold(I)-halogeniden (4)^[4] in Gegenwart von Triethylamin. Die thermisch beständigen, salzartigen Produkte (5) enthalten nach den IR-Spektren im festen und gelösten Zustand eine H-Brücke. Im 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) wird



$\delta(CH_3P)$ beim Übergang (4a) \rightarrow (5a) um 0.65 ppm hochfeldverschoben, $^2J(PH)$ bleibt unverändert. Die Erhaltung der $AuCl$ -Gruppe wird durch IR-Absorptionen bei 301/310 (4a) und 312/320 cm^{-1} (5a) bewiesen. – Verbindung (4), R = $t-C_4H_9$, hydrolysiert nicht.

Der Komplex (5b) wird durch mehrstündiges Rückflußkochen mit $(CH_3)_3SiCl$ in Benzol zum Siloxyphosphan-Komplex (6b) umgesetzt. (6b) ist thermisch stabil; seine IR-Absorption bei 1020 cm^{-1} deutet die $POSi$ -Brücke an; $\nu(AuCl) = 330/335$ cm^{-1} .

Der analoge Silylaminophosphan-Komplex (8) und der Silber-Komplex (9) sind direkt aus $(OC)AuCl$ bzw. $AgBr$



und dem Liganden (7)^[5] in Benzol erhältlich. Für (8) und (9) belegen scharfe IR-Absorptionen bei 3260 bzw. 3340 cm^{-1} die Abwesenheit von H-Brücken. – Tabelle 1 enthält einige physikalische Daten der synthetisierten Verbindungen.

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der synthetisierten Verbindungen. Kopplungskonstanten J in Hz.

| |
|--|
| (2), $F_p = 194^\circ C$; Ausb. 60%; IR: 535, RE: 535 cm^{-1} , $\nu(AuCl)$; 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.23$ (d, CH_3Au , $^3J(PH) = 7$), 1.50 (d, CH_3C , $^3J(PH) = 13$); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 8.01 (d, CH_3Au , $^2J(PC) = 89$), 32.31 (d, CH_3C , $^2J(PC) = 5$), 38.52 (d, CP, $^1J(PC) = 12$) |
| (3), $F_p = 356^\circ C$ (Toluol); Ausb. 80%; 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.58$ (d, 27 H, $^3J(PH) = 12$), 1.03 (d, 18 H, $^3J(PH) = 13$) |
| (4a), $F_p = 125^\circ C$ (Zers.); IR: 520, $\nu(PCI)$, 380 cm^{-1} , $\nu(AuP)$; 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.3$ (d, $^2J(PH) = 10$) |
| (4b), $F_p = 177^\circ C$ (Zers.); IR: 550, $\nu(PCI)$, 370 cm^{-1} , $\nu(AuP)$ |
| (5a), $F_p = 189^\circ C$ (Zers.); Ausb. 75%; 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.66$ (d, CH_3P , $^2J(PH) = 10$), IR: 1001, $\nu(PO)$, 2620 cm^{-1} , $\nu(NH)$ (breit) |
| (5b), $F_p = 144^\circ C$ (Zers.); Ausb. 70%; IR: 2260 cm^{-1} , $\nu(NH)$ (breit) |
| (6b), $F_p = 208^\circ C$ (Benzol/Pentan); 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.43$ (CH_3Si) |
| (8), $F_p = 289^\circ C$; Ausb. 95%; 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.26$ (s, CH_3Si), 1.20 (d, CH_3C , $^3J(PH) = 16$); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.13$ (d, CH_3Si , $^1J(PC) = 2$), 28.83 (d, CH_3C , $^2J(PC) = 29$), 37.29 (d, $^1J(PC) = 33$); ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 89.1$ |
| (9), $F_p = 192^\circ C$; Ausb. 70%; ^{31}P -NMR: $\delta = 69$ ($^1J(^{109}Ag^{31}P) = 686.6$) |

Arbeitsvorschrift

(2): 0.85 g (2 mmol) (1) werden in Diethylether bei $-50^\circ C$ mit geringem CH_3Li -Überschuß methyliert. Die Reaktionsmischung wird nach Aufwärmen 15 h gerührt und bei $-5^\circ C$ hydrolysiert. (2) wird aus der Etherphase gewonnen.

(4): Benzolische Lösungen von $(OC)AuCl$ entwickeln mit äquimolaren Mengen R_2P-Cl sofort CO; aus der Lösung läßt sich reines (4) in quantitativer Ausbeute isolieren.

(5a, b): Lösungen von (4a) in Aceton/ CH_2Cl_2 oder von (4b) in Aceton/Dioxan werden mit $(C_2H_5)_3N$ versetzt und vorsichtig mit der stöchiometrischen Menge H_2O hydrolysiert. (5a) entsteht als Öl, das aus $CHCl_3$ /Pentan kristallisiert, (5b) fällt kristallin aus.

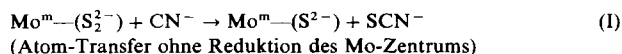
Eingegangen am 1. Juni 1979 [Z 370]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- Übersichten: D. M. Roundhill, R. P. Sperline, W. B. Beaulieu, Coord. Chem. Rev. 26, 263 (1978); F. E. Nifant'ev, Russ. Chem. Rev. 1978, 835; Usp. Khim. 1978, 1565.
- Diese Tendenz ist bei den Thiophosphiniten $[R_2(S)P:]^{\ominus}$ noch stärker ausgeprägt: E. Lindner, B. Schilling, Chem. Ber. 110, 3889 (1977) und frühere Arbeiten.
- H. Schmidbaur, A. A. M. Aly, U. Schubert, Angew. Chem. 90, 905 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 846 (1978).
- H. Schmidbaur, A. A. M. Aly, Z. Naturforsch. B 34, 23 (1979).
- O. J. Scherer, G. Schieder, Angew. Chem. 80, 83 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 75 (1968).

Aktivierung und Schwefelatombtransfer-Reaktion von clustergebundenen S_2^{2-} -Brückenliganden: Synthese des neuen Clusters $[Mo_3^{IV}S_4(CN)_9]^{5-}$ aus $[Mo_3^{IV}S(S_2)_6]^{2-}$ durch Umsetzung mit CN^-

Von Achim Müller und Uta Reinsch^[*]

Reaktionen von komplex- oder clustergebundenen, aktivierten Liganden sind im Hinblick auf ihre bioanorganische oder katalytische Relevanz ein aktuelles Forschungsgebiet der Übergangsmetallchemie. Über Reaktionen von S_2^{2-} -Liganden ist nur wenig bekannt. Besonders interessant erscheint der Befund, daß aus dem Mo-haltigen Enzym Xanthin-Oxidase bei Zugabe von CN^- „labiler Schwefel“ unter Desaktivierung der Enzymfunktion und Bildung von NCS^- entfernt wird^[1], wofür die Reaktionstypen



[*] Prof. Dr. A. Müller, Dipl.-Chem. U. Reinsch
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1