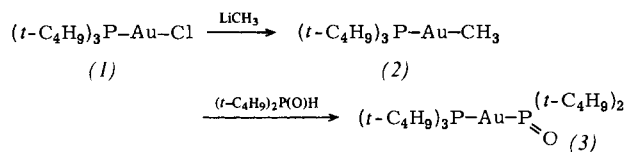


neben dem P-Atom auch das O-Atom koordiniert, wodurch Brücken entstehen<sup>[2]</sup>. So bilden Gold(I)-dialkylphosphinit Trimere  $[R_2(O)PAu]_3$  mit neungliedrigem Ring<sup>[3]</sup>.

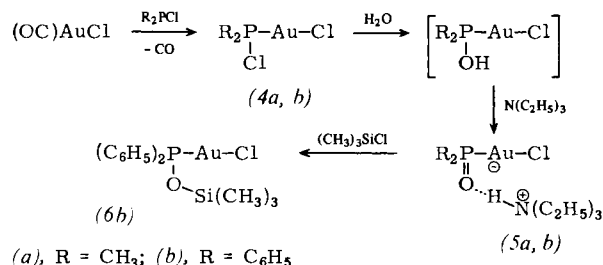
Wir fanden nun weitere spezifische Reaktionen der Diorganophosphinit-Gruppe in Gold-Komplexen.

Durch Methylierung des (Phosphan)gold(I)-chlorids (1)<sup>[4]</sup> 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  $C_6D_6$ ).

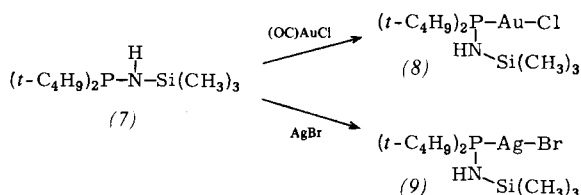
Einen Zugang zu anionischen Phosphinit-Komplexen (5) eröffnet die Hydrolyse von (Diorganohalogenphosphan)gold(I)-halogeniden (4)<sup>[4]</sup> in Gegenwart von Triethylamin. Die thermisch beständigen, salzartigen Produkte (5) enthalten nach den IR-Spektren im festen und gelösten Zustand eine H-Brücke. 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)<sup>[5]</sup> 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.

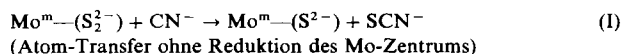
Eingegangen am 1. Juni 1979 [Z 370]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] H. Schmidbaur, A. A. M. Aly, U. Schubert, Angew. Chem. 90, 905 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 846 (1978).
- [4] H. Schmidbaur, A. A. M. Aly, Z. Naturforsch. B 34, 23 (1979).
- [5] 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<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>, wofür die Reaktionstypen



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

und  

$$\text{Mo}^m - (\text{S}_2^-) + \text{CN}^- \rightarrow \text{Mo}^{m-2} + \text{SCN}^- \quad (\text{II})$$
 (Atom-Transfer unter Reduktion des Mo-Zentrums) [2]

diskutiert werden<sup>[1b]</sup>

Wir berichten nun über die erste Modell-Reaktion des Typs (I): Aus  $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6]^{2-}$  (1)<sup>[3]</sup> entsteht in  $\text{H}_2\text{O}$  durch nucleophilen Angriff von  $\text{CN}^-$  auf die drei Brücken- $\text{S}_2^{2-}$ -Liganden und deren Spaltung unter Schwefel-Transfer quantitativ der neuartige Cluster<sup>[4]</sup>  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_9]^{5-}$  (2). Aus der wäßrigen Lösung läßt sich dunkelgrünes, kristallines, diamagnetisches und außerordentlich leicht wasserlösliches  $\text{K}_5[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_9] \cdot n \text{KCN} \cdot m \text{H}_2\text{O}$  (3) mit Ethanol fällen. Das Salz  $\text{K}_5[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_9] \cdot 3 \text{KCN} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (4) wurde nicht nur durch Elementaranalyse, TG- und magnetische Messungen sowie IR-, UV/VIS- und ESCA-Spektren, sondern auch durch vollständige Kristallstrukturanalyse<sup>[5]</sup> charakterisiert.

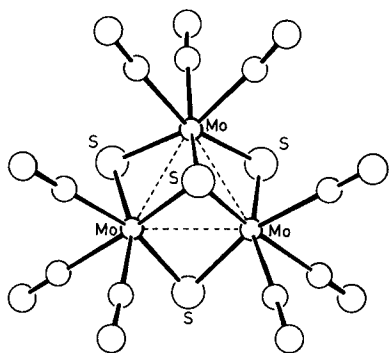


Abb. 1. Struktur des Anions (2) in Kristallen von (4).

Die Banden größter Intensität (mit Ausnahme der  $\text{H}_2\text{O}$ -Banden) im IR-Spektrum (Festkörper, Nujol) findet man bei  $2118 [\nu_{\text{as}}(\text{CN}-\text{E})]$ ,  $367$  und  $337 \text{ cm}^{-1} [\nu(\text{MoSmO})]$ ; die Banden im  $\nu(\text{CN})$ -Bereich deuten auf eine hohe Symmetrie des Anions (2) hin (ideale Symmetrie  $\text{C}_{3v}$ , lokale Symmetrie jedoch  $\text{C}_s$ ). Im Dreikerncluster ( $\text{Mo}-\text{Mo}$   $2.773 \text{ \AA}$ ) ist jedes Mo-Atom verzerrt oktaedrisch von drei CN-Gruppen und drei S-Atomen umgeben (Abb. 1). Das zentrale  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ -Gerüst ist als ein unvollständiger verzerrter Kubus aufzufassen<sup>[6]</sup> (vergleichbar mit dem  $\{\text{Fe}_3\text{MoS}_4\}$ -Käfig des Modellsystems der Nitrogenase<sup>[7]</sup>), der durch Einbau einer  $\text{FeSR}^+$ -Gruppe zu ergänzen wäre.

Aus Schwingungsfrequenzen und SS-Abständen von (1) geht hervor, daß die  $\text{S}_2^{2-}$ -Brücken im Edukt für einen Angriff durch Nucleophile wie  $\text{CN}^-$  aktiviert sind (geringe Population des  $\pi_v^*$ -Niveaus durch verminderte Elektronendichte)<sup>[3,8]</sup>. Es ist bemerkenswert, daß durch einen Atom-Transfer von neutralem Schwefel aus  $\text{S}_2^{2-}$  die Oxidationszahl des Molybdäns nicht verändert wird (experimenteller Hinweis auf das Vorliegen eines Liganden  $\text{S}_2^{2-}$  und nicht  $\text{S}_2$ , was häufig diskutiert wurde<sup>[8b]</sup>). Eine Reaktion des Typs (II) unter Reduktion des Molybdäns wurde erstmals bei der Darstellung von  $[(\text{CN})_6\text{MoSmO}(\text{CN})_6]^{6-}$  beobachtet<sup>[9]</sup>. Der Mechanismus des „formalen Austausches“ der drei terminalen  $\text{S}_2^{2-}$ -Liganden in (1) durch je drei  $\text{CN}^-$  bei der Umwandlung in (2) ist noch ungeklärt. Bei der Reaktion ändert sich die Koordination der Mo-Zentren (oktaedrisch  $\rightarrow$  pseudotetraedrisch) und infolgedessen steht für die Bindungen in der  $\text{Mo}_3$ -Einheit von Produkt und Edukt eine verschiedene Zahl von d-Funktionen zur Verfügung [(2):  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ ; MOs:  $(1a_1)^2(1e)^4, 2a_1, (2e)^*, (3e)^*, (1a_2)^*$ . – (1):  $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ ; MOs:  $(1a_1)^2(1e)^4, (a_2)^*, (2e)^*$ ]. Die unterschiedliche MO-Zustandsdichte im  $\text{Mo}_3$ -Cluster hat zur Folge, daß in (1) das LUMO  $a_2$  stark antibindend, das entsprechende MO  $2a_1$  in (2) jedoch schwach bindend ist. Dies erklärt den verschiedenen Einfluß der  $\text{Mo}_3$ -Einheiten auf die optischen, elektrochemi-

schen und chemischen Eigenschaften von (1) und (2). So sollte sich z. B. (2) im Gegensatz zu (1) reversibel reduzieren lassen.

#### Arbeitsvorschrift

Gibt man zur wäßrigen Suspension (20 ml) von 0.5 g  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]$ <sup>[3]</sup> 5 g KCN, so entsteht eine tiefgrüne Lösung von  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_9]^{5-}$ . (Die Isolierung von festem (3) und Trennung vom „Nebenprodukt“ KSCN sowie überschüssigem KCN ist durch die hohe Löslichkeit erschwert.) Nach 1 h filtriert man und gibt zum Filtrat tropfenweise Ethanol, bis eine Trübung (Ausfallen einer farblosen Substanz) eintritt. Nach Filtration vom Niederschlag wird der Vorgang wiederholt. Dann werden dem Filtrat 2–5 ml Ethanol zugesetzt, wobei keine Trübung mehr auftreten darf. Die nach mehreren Stunden ausgefallenen nadelförmigen, dunkelgrünen Kristalle von (3) werden mit Ethanol, Ether und *n*-Pentan gewaschen und über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet (Ausbeute ca. 70%).

Eingegangen am 21. August 1979 [Z 373]

- [1] Vgl. a) E. I. Stiefel, Prog. Inorg. Chem. 22, 1 (1977); b) R. J. P. Williams: The Biological Role of Molybdenum. Climax Molybdenum Co., London 1978; zit. Lit.
- [2] Eine Alternative hierzu ist:  

$$\text{Mo}^m - (\text{S}_2^-) + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mo}^m - (\text{O}^{2-}) + \text{SCN}^- + 2\text{H}^+ + 2e^-$$
 vgl. W. E. Newton, J. W. McDonald, K. Yamanouchi, J. H. Enemark, Inorg. Chem. 18, 1621 (1979).
- [3] A. Müller, S. Sarkar, R. G. Bhattacharyya, S. Pohl, M. Dartmann, Angew. Chem. 90, 564 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 535 (1978); A. Müller, S. Pohl, M. Dartmann, J. P. Cohen, J. M. Bennet, R. M. Kirchner, Z. Naturforsch. B 34, 434 (1979) [Röntgen-Strukturanalyse]; A. Müller, R. G. Bhattacharyya, B. Pfefferkorn, Chem. Ber. 112, 778 (1979) [sehr einfache Synthese].
- [4] Die Chemie elektronenarmer Dreikerncluster der „early transition“-Elemente bietet interessante Aspekte: A. Bino, F. A. Cotton, Z. Dori, Inorg. Chim. Acta 33, L 133 (1979); A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, unveröffentlicht.
- [5] (4) kristallisiert monoklin mit  $a = 15.661(3)$ ,  $b = 18.807(3)$ ,  $c = 6.552(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116.39(2)^\circ$ , Raumgruppe Cm,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.14 \text{ g cm}^{-3}$ ; 1985 unabhängige Reflexe (Syntax-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer,  $2\theta_{\text{max}} = 54.0^\circ$ ,  $\text{MoK}\alpha$ );  $R = 3.1\%$ .
- [6] Vgl. H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975).
- [7] T. E. Wolff, J. M. Berg, C. Warrick, K. O. Hodgson, R. H. Holm, R. B. Franckel, J. Am. Chem. Soc. 100, 4630 (1978); G. Christou, C. D. Garner, F. E. Mabbs, T. J. King, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 740.
- [8] A. Müller, W. Jaegermann, Inorg. Chem. 18, 2631 (1979).
- [9] A. Müller, P. Christophliemk, Angew. Chem. 81, 752 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 753 (1969); vgl. auch M. G. B. Drew, P. C. H. Mitchell, C. F. Pygall, ibid. 88, 855 (1976) bzw. 15, 784 (1976).

#### Nucleophile Eliminierungs-Cycloaddition an $\alpha,\omega$ -Alkandiy-bis(triflate), eine neue Methode zur Synthese von Metallacyklen mit reaktiver MC- $\sigma$ -Bindung<sup>[1]</sup>

Von Ekkehard Lindner und Hans-Jürgen Eberle<sup>[\*]</sup>

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Heterocyclen mit Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung spielen bei Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen<sup>[2]</sup> für organische Synthesen eine immer wichtiger werdende Rolle<sup>[3]</sup>. Auf der Suche nach neuen, verallgemeinerungsfähigen Methoden zur Herstellung solcher Verbindungen mit aliphatischem Ringteil variabler Gliederzahl setzten wir dianionische Mangankomplexe<sup>[4]</sup>  $[(\text{OC})_4\text{Mn}(\text{PR}_2\text{O})]^{2-}$  mit Alkanderivaten um, die in  $\alpha,\omega$ -Position den Carbeniumionen stabilisierenden Trifluormethansulfonatrest („Triflat“) als gute Abgangsgruppe enthalten.

[\*] Prof. Dr. E. Lindner, Dipl.-Chem. H.-J. Eberle  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1