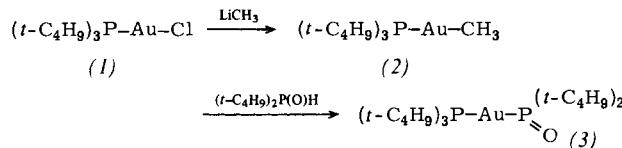


neben dem P-Atom auch das O-Atom koordiniert, wodurch Brücken entstehen^[2]. So bilden Gold(I)-dialkylphosphinit Trimere $[R_2(O)PAu]_3$ mit neungliedrigem Ring^[3].

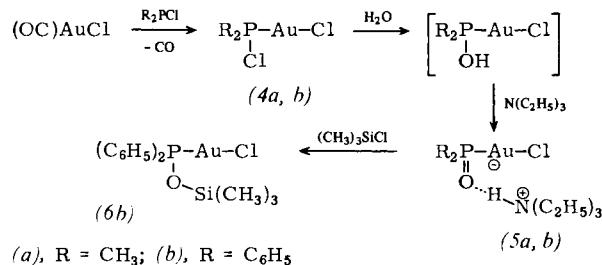
Wir fanden nun weitere spezifische Reaktionen der Dihydrogenophosphinit-Gruppe in Gold-Komplexen.

Durch Methylierung des (Phosphan)gold(i)-chlorids (1)^[4] zu (2) und dessen Umsetzung mit $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ durch mehrstündigiges Rückflußkochen in Benzol kann das (Phosphan)gold(i)-phosphinit (3) leicht in hohen Ausbeuten erhalten werden.



ten werden. (3) bildet luft- und feuchtigkeitsstabile farblose Kristalle, die sich beim Schmelzpunkt ($F_p = 356^\circ\text{C}$) nach dem differentialkalorimetrischen Diagramm nicht zersetzen. Das lineare PAuP-Strukturelement führt im ^{31}P -NMR-Spektrum zu einer starken Kopplung $^2J(\text{PP}) = 308$ Hz ($\delta(\text{PC}_3) = 93.3$, $\delta(\text{PO}) = 124.1$, AX, in C_6D_6). Im IR-Spektrum zeigt $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1090 \text{ cm}^{-1}$ eine koordinativ nicht beanspruchte PO-Funktion an. An der Vorstufe (2) wurde im ^{13}C -NMR-Spektrum erstmals die Kopplung $^2J(\text{PAuC}) = 89$ Hz beobachtet ($\delta(\text{PC}_3) = 93.5$ in C_6D_6).

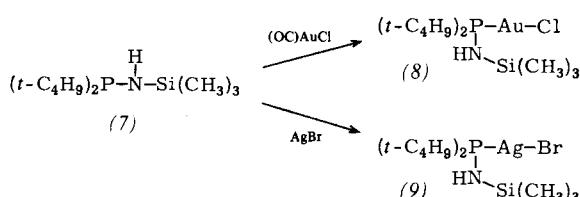
Einen Zugang zu anionischen Phosphinit-Komplexen (5) eröffnet die Hydrolyse von (Diorganohalogenphosphinan)gold(I)-halogeniden (4)^[4] in Gegenwart von Triethylamin. Die thermisch beständigen, salzartigen Produkte (5) enthalten nach den IR-Spektren im festen und gelösten Zustand eine H-Brücke. Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) wird



$\delta(\text{CH}_3\text{P})$ beim Übergang (4a) \rightarrow (5a) um 0.65 ppm hochfeld-verschoben, $^2J(\text{PH})$ bleibt unverändert. Die Erhaltung der AuCl -Gruppe wird durch IR-Absorptionen bei 301/310 (4a) und 312/320 cm^{-1} (5a) bewiesen. – Verbindung (4), $\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$, hydrolysiert nicht.

Der Komplex (5b) wird durch mehrstündiges Rückflußkochen mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in Benzol zum Siloxyphosphan-Komplex (6b) umgesetzt. (6b) ist thermisch stabil; seine IR-Absorption bei 1020 cm^{-1} deutet die POSi -Brücke an; $\nu(\text{AuCl}) = 330/335 \text{ cm}^{-1}$.

Der analoge Silylaminophosphan-Komplex (8) und der Silber-Komplex (9) sind direkt aus $(OC_2)AuCl$ 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} , $\nu(AuC)$; 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), $F_p = 356^\circ$ (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, $\nu(PCl)$, 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, $\nu(PCl)$, 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, $\nu(PCO)$, 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 , $^3J(PC) = 2$), 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°C mit geringem CH_3Li -Überschuß methyliert. Die Reaktionsmischung wird nach Aufwärmen 15 h gerührt und bei -5°C hydrolysiert. (2) wird aus der Etherphase gewonnen.

(4): Benzolische Lösungen von $(OC)AuCl$ entwickeln mit äquimolaren Mengen R_2PCl sofort CO; aus der Lösung lässt sich reines (4) in quantitativer Ausbeute isolieren.

(5a, b): Lösungen von (4a) in Aceton/CH₂Cl₂ oder von (4b) in Aceton/Dioxan werden mit (C₂H₅)₃N versetzt und vorsichtig mit der stöchiometrischen Menge H₂O hydrolysiert. (5a) entsteht als Öl, das aus CHCl₃/Pentan kristallisiert. (5b) fällt kristallin aus.

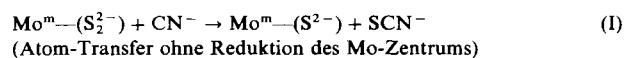
Eingegangen am 1. Juni 1979 [Z 370]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [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 $[R_2(S)P]^{10-}$ 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 Schwefelatomtransfer-Reaktion von clustergebundenen S_2^{2-} -Brückenliganden: Synthese des neuen Clusters $[Mo_3^{IV}S_4(CN)_9]^{5-}$ aus $[Mo_3^{IV}S_2(C_2H_5)_6]^{2-}$ durch Umsetzung mit CN^-

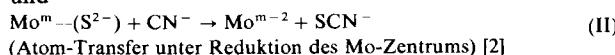
Von Achim Müller und Uta Reinsch^[*]

Reaktionen von komplex- oder clustergebundenen, aktivierte 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

und



diskutiert werden^[1b]

Wir berichten nun über die erste Modell-Reaktion des Typs (I): Aus $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6]^{2-}$ (1)^[3] entsteht in H_2O durch nucleophilen Angriff von CN^- auf die drei Brücken- S_2^{2-} -Liganden und deren Spaltung unter Schwefel-Transfer quantitativ der neuartige Cluster^[4] $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_9]^{5-}$ (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^[5] charakterisiert.

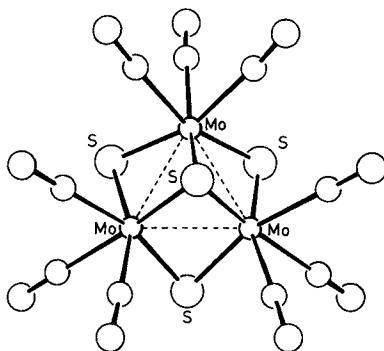


Abb. 1. Struktur des Anions (2) in Kristallen von (4).

Die Banden größter Intensität (mit Ausnahme der H_2O -Banden) im IR-Spektrum (Festkörper, Nujol) findet man bei 2118 [$\nu_{\text{as}}(\text{CN}-\text{E})$], 367 und 337 cm^{-1} [$\nu(\text{MoSMo})$]; die Banden im $\nu(\text{CN})$ -Bereich deuten auf eine hohe Symmetrie des Anions (2) hin (ideale Symmetrie C_{3v} , lokale Symmetrie jedoch C_s). Im Dreikerncluster (Mo—Mo 2.773 Å) 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^[6] (vergleichbar mit dem $\{\text{Fe}_3\text{MoS}_4\}$ -Käfig des Modellsystems der Nitrogenase^[7]), der durch Einbau einer FeSR^+ -Gruppe zu ergänzen wäre.

Aus Schwingungsfrequenzen und SS-Abständen von (1) geht hervor, daß die S_2^{2-} -Brücken im Edukt für einen Angriff durch Nucleophile wie CN^- aktiviert sind (geringe Population des π^* -Niveaus durch verminderte Elektronendichte)^[3,8]. Es ist bemerkenswert, daß durch einen Atom-Transfer von *neutralem Schwefel* aus S_2^{2-} die Oxidationszahl des Molybdäns nicht verändert wird (experimenteller Hinweis auf das Vorliegen eines Liganden S_2^{2-} und nicht S_2 , was häufig diskutiert wurde!^[8]). 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^[9]. Der Mechanismus des „formalen Austausches“ der drei terminalen S_2^{2-} -Liganden in (1) durch je drei CN^- bei der Umwandlung in (2) ist noch ungeklärt. Bei der Reaktion ändert sich die Koordination der Mo-Zentren (oktaedrisch → pseudotetraedrisch) und infolgedessen steht für die Bindungen in der 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 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 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 $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{3-}$ 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 P_4O_{10} getrocknet (Ausbeute ca. 70%).

Ein 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:

$\text{Mo}^{\text{m}-}(\text{S}^{2-}) + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mo}^{\text{m}-}(\text{O}^2-) + \text{SCN}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
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 elektronenärmerer 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 $a = 15.661(3)$, $b = 18.807(3)$, $c = 6.552(1)$ Å, $\beta = 116.39(2)^\circ$, Raumgruppe Cm , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.14 \text{ g cm}^{-3}$; 1985 unabhängige Reflexe (Syntex-P2₁-Diffraktometer, $2\theta_{\text{max}} = 54.0^\circ$, MoK_{α}); $R = 3.1\%$.

[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. Franklin, *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. Christopliemek, *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 α,ω -Alkandiyl-bis(triflate), eine neue Methode zur Synthese von Metallacyclen mit reaktiver MC- σ -Bindung^[1]

Von Ekkehard Lindner und Hans-Jürgen Eberle^{1*}

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Heterocyclen mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung spielen bei übergangsmetall-katalysierten Reaktionen^[2] für organische Synthesen eine immer wichtiger werdende Rolle^[3]. Auf der Suche nach neuen, verallgemeinerungsfähigen Methoden zur Herstellung solcher Verbindungen mit aliphatischem Ringteil variabler Gliederzahl setzten wir dianionische Mangankomplexe^[4] $[(\text{OC})_4\text{Mn}(\text{PR}_2\text{O})]^{2-}$ mit Alkanderivaten um, die in α,ω -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