

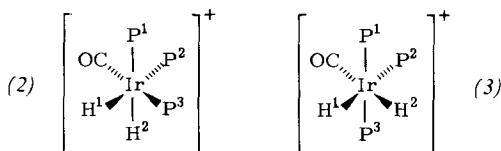
Die Lagen der schweren Atome sind mit der Anwesenheit von drei Hydridobrücken und somit auch mit penta koordiniertem Rhodium(II) in Einklang. Wie die Unterschiede der Bindungswinkel $P-Rh-Ir$ und $Rh-Ir-P$ einerseits und der Bindungslängen $Rh-P$ und $Ir-P$ anderseits zeigen, ist die $Rh(\mu_2-H)_3Ir$ -Einheit im Kristall nicht symmetrisch.

Die Anwesenheit von Hydrido-Liganden geht aus dem 1H -NMR-Spektrum von (1) hervor, das ein komplexes Multiplett mit Zentrum bei $\delta = -12$ zeigt (Tabelle 1). Bei selektiver Entkopplung von P1, P2 und P3 vereinfacht sich das Multiplett zu einem Dublett von Triplets. Die Anzahl der Hydrido-Liganden wurde durch Integration der Hydridregion im 1H -NMR-Spektrum von (1) relativ zu derjenigen einer bekannten Menge $trans$ -[PtHCl(PEt₃)₂]¹ bestimmt, die der Lösung zugesetzt worden war. 1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum änderten sich durch diesen Zusatz nicht. Das $^{31}P(^1H)$ -NMR-Spektrum von (1) ist ebenfalls in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur (Tabelle 1). Beide Spektren sind zwischen 200 und 330 K temperaturunabhängig.

Tabelle 1. Einige NMR-Daten für (1)–(3). 90 MHz 1H -NMR und 36.43 MHz ^{31}P -NMR in $[D_6]$ Aceton.

(1), 1H -NMR: $\delta = -12.0$ (m, H1,2,3, $^1J(Rh,H1,2,3) = 22$ Hz, $^2J(P4,5,H1,2,3) = 10$ Hz); $^{31}P(^1H)$ -NMR: $\delta = 80.0$ (dq, P4,5, $^1J(Rh,P4,5) = 178$ Hz, $^4J(P4,5,P1,2,3) = 8.3$ Hz), -8.5 (dt, P1,2,3, $^3J(Rh,P1,2,3) = 6.8$ Hz)
(2), 1H -NMR: $\delta = -16.7$ (P3, $^2J(P1,P3) = 22.3$ Hz), -27.8 (P1,2); 1H -NMR: $\delta = -12.4$ (H1,2, $^2J(P3,H1,2) = 7.5$ Hz)
(3), 1H -NMR: $\delta = -9.6$ (P1,3, $^2J(P1,3,P2) = 15.4$ Hz), -21.7 (P2); 1H -NMR: $\delta = -11.3$ (H2, $^2J(P1,3,H2) = 17.0$ Hz, $^2J(P2,H2) = 17.0$ Hz, $^2J(H1,H2) = 4.5$ Hz), -12.7 (H1, $^2J(P1,3,H1) = 19.3$ Hz, $^2J(P2,H1) = 109$ Hz)

In den IR-Spektren (Nujol) von (1) und [(diphos)Rh(μ_2 -D)₃Ir(PEt₃)₂][BPh₄] treten die H-M- bzw. D-M-Streckschwingungen als recht scharfe, intensive Bande bei 1686 (bzw. 1200) cm^{-1} und als breite, bei ca. 1800 (bzw. ca. 1300) cm^{-1} zentrierte Bande in Erscheinung.



Das Kation von (1) reagiert mit CO irreversibel zu *fac*-[IrH₂(CO)(PEt₃)₃]⁺ (2), das sich langsam in das *mer*-Isomer (3) umlagert, und einem nicht identifizierten Rhodiumkomplex. Die Strukturen (2) und (3) wurden 1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch zugeordnet (Tabelle 1). Kationen vom Typ (3) sind bekannt^[5]. Das Isomer mit *trans*-angeordneten Hydrido-Liganden ist durch Reaktion von [(PEt₃)₂Pt(μ_2 -H)₂IrH(PEt₃)₃]⁺ mit CO erhalten worden^[6].

Die Isolierung einer mit Komplexen vom Typ [L₂Rh(μ_2 -H)₃RhHL₂]⁺ verwandten Spezies ist vermutlich dadurch möglich, daß (1) aufgrund des hexakoordinierten Iridium(III)-Zentrums inert ist. Nach vorläufigen Untersuchungen wirkt (1) unter Standardbedingungen nicht als Hydrogenierungskatalysator.

Arbeitsvorschrift

In eine Lösung von 623 mg (1 mmol) [Rh(nbd)(diphos)][BF₄] (nbd = Norbornadien) in 40 mL Methanol wird 2 h bei Normaldruck H₂ eingeleitet. Nach Zugabe einer Lösung von 549 mg (1 mmol) *mer*-[IrH₃(PEt₃)₃] in 5 mL

Methanol färbt sich die Lösung grün. (1) wird mit Na[BPh₄] gefällt (Ausbeute 342 mg, 1 mmol) und aus Aceton/Methanol umkristallisiert; Ausbeute 1.1 g (88%).

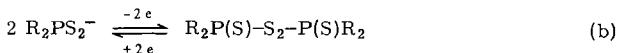
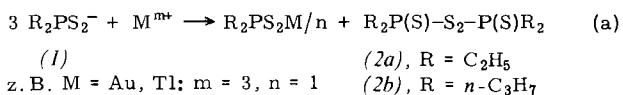
Ein eingegangen am 27. März 1981 [Z 890]

- [1] P. M. Maitlis, Acc. Chem. Res. 11, 301 (1978), zit. Lit.; R. Crabtree, ibid. 12, 331 (1979), zit. Lit.; H. H. Wang, L. H. Pignolet, Inorg. Chem. 19, 1470 (1980).
- [2] E. L. Muetterties, J. Organomet. Chem. 200, 177 (1980), zit. Lit.
- [3] A. Immirzi, A. Musco, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, Angew. Chem. 92, 744 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 721 (1980).
- [4] (1) ist monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 12.728(5)$, $b = 17.340(5)$, $c = 31.352(6)$ Å; $\beta = 109.3(3)^\circ$; $Z = 4$. 6120 unabhängige Reflexe ($2\theta \leq 42^\circ$) wurden mit einem automatischen Diffraktometer mit Mo_{Kα}-Strahlung (Graphit-Monochromator) gemessen, 4188 davon ($I_{net} > 3\sigma(I)$) wurden zur Strukturbestimmung benutzt. Die Atomlagen wurden nach der Patterson-Fourier-Methode erhalten und mit anisotropen Temperaturfaktoren für Rh, Ir und P und isotropen für C und H bis $R = 5.3\%$ verfeinert.
- [5] A. J. Deeming, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A 1970, 3356.
- [6] P. Boron, A. Musco, L. M. Venanzi, Inorg. Chem., im Druck.

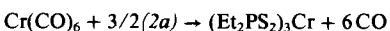
Synthese von Dithiophosphinatokomplexen mit Bis(diorganothiophosphoryl)disulfanen: Mo_3S_7 -Cluster-dithiophosphinate

Von Helmut Keck, Wilhelm Kuchen, Jürgen Mathow, Beate Meyer, Dietrich Mootz und Hartmut Wunderlich^[*]

Dithiophosphinat-Ionen (1) reduzieren in einigen Fällen Metalle gemäß Gl. (a); sie werden dabei selbst nach Gl. (b) zu Bis(diorganothiophosphoryl)disulfanen (2) oxidiert. Analog reagiert Cu^{2+} zu R_2PS_2Cu . Intermediär bilden sich hierbei vermutlich Dithiophosphinato-Chelate des höherwertigen Metalls R_2PS_2M/m ^[1].



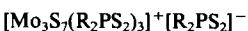
In Umkehrung von Gl. (b) können die Disulfane (2a) und (2b) Metalle auch oxidiert und dabei zu Chelatliganden (1) reduziert werden. So entsteht z. B. beim Erwärmen von (2a) mit $Cr(CO)_6$ nach



Tris(diethyldithiophosphinato)chrom(III)^[2a]. Analog reagieren $Ni(CO)_4$ und $Fe(CO)_5$ zu $(Et_2PS_2)_2Ni^{2b}$ bzw. $(Et_2PS_2)_2Fe^{2b}$; $SnCl_2$ wird zu $(Et_2PS_2)_2SnCl_2^{2c}$ oxidiert.

Wir fanden nun, daß sich diese Reaktion der Disulfane (2) zur Synthese von Mo_3S_7 -Clusterchelaten vom Typ (3) und von zweikernigen Wolfram(V)-Komplexen (4) verwenden läßt. Bei der Umsetzung mit den Carbonylkomplexen $M(CO)_6$ dieser Metalle wirken sie zusätzlich als Schwefelüberträger unter Umwandlung in Monosulfane $R_2P(S)-S-P(S)R_2$.

So entstehen aus $Mo(CO)_6$ und (2a) oder (2b) die Mo^{IV} -Verbindungen (3a) bzw. (3b):



(3a), R = Et, orange-rot, Zers. oberhalb von 260 °C

(3b), R = n Pr, kupferrote Nadeln, Zers. oberhalb von 200 °C

[*] Prof. Dr. W. Kuchen, Dr. H. Keck, Dipl.-Chem. J. Mathow, cand. rer. nat. B. Meyer, Prof. Dr. D. Mootz, Dr. H. Wunderlich
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

Die Clusterstruktur des 1:1-Elektrolyten (3a) ergibt sich aus der Elementaranalyse, dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta = 110.1$ und 73.5 ; Intensitätsverhältnis 3:1, gesättigte Lösung in CH_2Cl_2 , bezogen auf 85proz. H_3PO_4), dem Feld-desorptions(FD)-Massenspektrum ($[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{PS}_2)_3]^+$ m/z 977, bez. auf ^{98}Mo) und der Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1). Ähnliche Eigenschaften und eine bessere Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln zeigt (3b). Umsetzung von (3a) mit Triphenylphosphan gibt den schwefelärmeren Chelatkomplex $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Et}_2\text{PS}_2)_4$, ein Nichtelektrolyt, der tiefschwarze, glänzende Kristalle bildet.

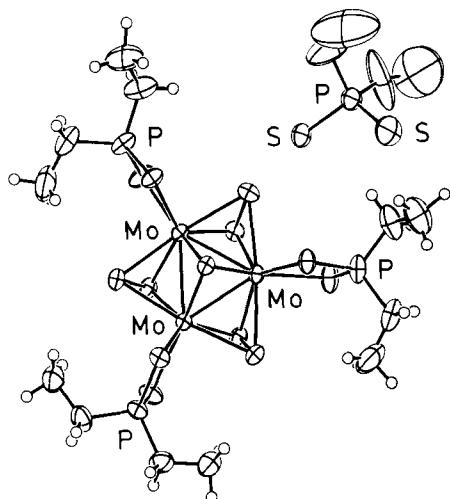
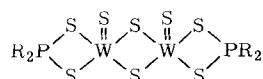


Abb. 1. Kristallstruktur des Mo^{IV} -Clusters (3a) [6]. Die Orientierung und Zuordnung von Kation und Anion sind willkürlich. Eine Fehlordnung im Anion ist nicht auszuschließen. (3a) kristallisiert rhombisch in zwei Modifikationen mit den Gitterkonstanten $a = 2065.1(3)$, $b = 1015.2(2)$ und $c = 1901.9(2)$ bzw. $a = 2012.8(2)$, $b = 1565.5(2)$ und $c = 1260.8(1)$ pm. Die zugehörigen Raumgruppen sind $\text{Pca}2_1$ und Pnma mit jeweils $Z = 4$. Die Strukturbestimmungen mit 2886 bzw. 3414 signifikant gemessenen Diffraktometerintensitäten (ω -Scan, $\text{Mo}_{K\alpha}$, $2\theta_{\max} = 54^\circ$) führen zu R -Werten von 0.058 bzw. 0.045. Im letzten Fall haben Anion und Kation eine kristallographische Spiegelebe-ne. Die Mo-Atome bilden in beiden Strukturen ein gleichseitiges Dreieck mit einem gemittelten Abstand von 273.7 pm. Jede dieser Bindungen ist auf der einen Seite des Dreiecks mit einer senkrecht angeordneten S_2 -Hantel über-brückt, ein einzelnes S-Atom koordiniert das Mo-Dreieck von der anderen Seite trigonal-pyramidal. Dieser Mo_3S_7 -Cluster wurde erstmals beim $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$ [4a] beschrieben. An jedem der drei Mo-Atome ist noch ein Di-thiophosphinol-Ligand über beide S-Atome gebunden. Die beiden Modifi-kationen unterscheiden sich in der Konformation der organischen Reste und in der Anordnung von Anionen und Kationen.

Molybdän-Schwefel-Cluster sind wegen ihrer Bedeutung als Modellsubstanzen in der Bioanorganischen Chemie von aktuellem Interesse^[3]. Mit der hier beschriebenen Methode sind erstmalig und sehr bequem durch Organogruppen modifizierte Mo_3S_7 -Cluster^[4] zugänglich gewor-den. Hierdurch wird nicht nur eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erreicht, sondern auch die Funktionalisierung dieser Verbindungen über die Substitu-enten R ermöglicht.

Reaktion von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit (2) gibt die Wolframkomplexe (4a, b).



(4a), $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, bordeauxrot, $\text{Fp} = 238^\circ\text{C}$ (Zers.)
 (4b), $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$, zinnoberrot, $\text{Fp} = 248^\circ\text{C}$ (Zers.)

Für diese Nichtelektrolyte postulieren wir eine zweiker-nige Struktur. (4a): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta_{\text{P}} = 135.6$ (gesättigte Lösung in 1,2-Dichlorethan); Elektronenstoß-induziertes (EI) MS: m/z 802 (M^+ , bez. auf ^{184}W); IR (Nujol): $\nu_{\text{W-S}} = 528 \text{ cm}^{-1}$ [5]. (4b): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta_{\text{P}} = 130.3$ (gesät-tigte Lösung in 1,2-Dichlorethan); EIMS: m/z 858 (M^+ , bez. auf ^{184}W); IR (Nujol): $\nu_{\text{W-S}} = 530 \text{ cm}^{-1}$. Auch hier fungiert (2) demnach wiederum als Oxidationsmittel unter Chelatbildung und Schwefelübertragung.

Arbeitsvorschrift

(3a): 2.6 g (10 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ werden unter Argon mit 9.2 g (30 mmol) Disulfan (2a) in 50 mL Toluol unter Rück-fluß erwärmt. Die zunächst klare farblose Lösung färbt sich hierbei unter CO-Entwicklung dunkelbraun. Nach ca. 1 h bildet sich allmählich ein orangegelber Niederschlag, der nach 4 h abfiltriert und mit warmem Toluol sowie Ether gewaschen wird. Zur weiteren Reinigung wird (3a) aus siedendem CH_2Cl_2 durch langsamen Zusatz von CH_3OH gefällt. Ausb. 65%, löslich in CHCl_3 und CH_2Cl_2 , luftbeständig.

(4a): 8.8 g (25 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ und 19.2 g (63 mmol) Di-sulfan (2a) werden in 100 mL 1,2,4-Trimethylbenzol 2 h unter Rückfluß erwärmt. Auf Zusatz von 400 mL Ligroin (100–120 °C) zur rotbraunen Lösung fällt ein roter Nieder-schlag aus, der mehrfach mit heißem Methanol gewaschen wird. Ausb. 82%; die bordeauxroten Kristalle (1,2-Dichlor-ethan) sind in Aceton, Chloroform oder Benzol mäßig löslich.

Eingegangen am 18. Februar 1981 [Z 904]

- [1] W. Kuchen, H. Mayatepek, Chem. Ber. 101, 3454 (1968).
- [2] a) W. Kuchen, J. Metten, A. Judat, Chem. Ber. 97, 2306 (1964); b) W. Kuchen, A. Judat, ibid. 100, 991 (1967); c) W. Kuchen, A. Judat, J. Metten, ibid. 98, 3981 (1965).
- [3] A. Müller, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28, 452 (1980); A. Müller, E. Die-mann, R. Jostes, H. Böggie, Angew. Chem. 93, 957 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 11 (1981).
- [4] a) J. Marcoll, A. Rabenau, D. Mootz, H. Wunderlich, Rev. Chim. Miner. 11, 607 (1974); b) A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, Angew. Chem. 92, 921 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 875 (1980).
- [5] K. H. Schmidt, A. Müller, Coord. Chem. Rev. 14, 115 (1974).
- [6] C. K. Johnson (1976); Programm ORTEP II, ORNL-5138, Oak Ridge Na-tional Laboratory, Tennessee, USA.

$t\text{Bu}_4\text{P}_6$, ein neues bicyclisches Organophosphoran^[**]

Von Marianne Baudler, Yusuf Aktalay,
 Karl-Friedrich Tebbe und Thomas Heinlein^[*]

Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet

Organo(dichlor)phosphane reagieren mit Metallen unter Bildung monocyclischer Organophosphane (RP_n) un-terschiedlicher Ringgröße^[1a,b]. Bei Anwesenheit von PCl_3 entstehen polycyclische Organophosphane P_mR_n ($n < m$)^[2a,b]. Wir berichten über Synthese und Eigen-schaften von Tetra-*tert*-butylhexaphosphoran (1), eines Bi-cyclus unerwarteter Struktur.

(1) bildet sich bei der Enthalogenierung eines Gemisches aus *tert*-Butyl(dichlor)phosphoran und PCl_3 mit Magnesium

[*] Prof. Dr. M. Baudler, Dipl.-Chem. Y. Aktalay, Prof. Dr. K.-F. Tebbe, Dipl.-Chem. T. Heinlein
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 107. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 106. Mitteilung: M. Baudler, F. Saykowski, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.